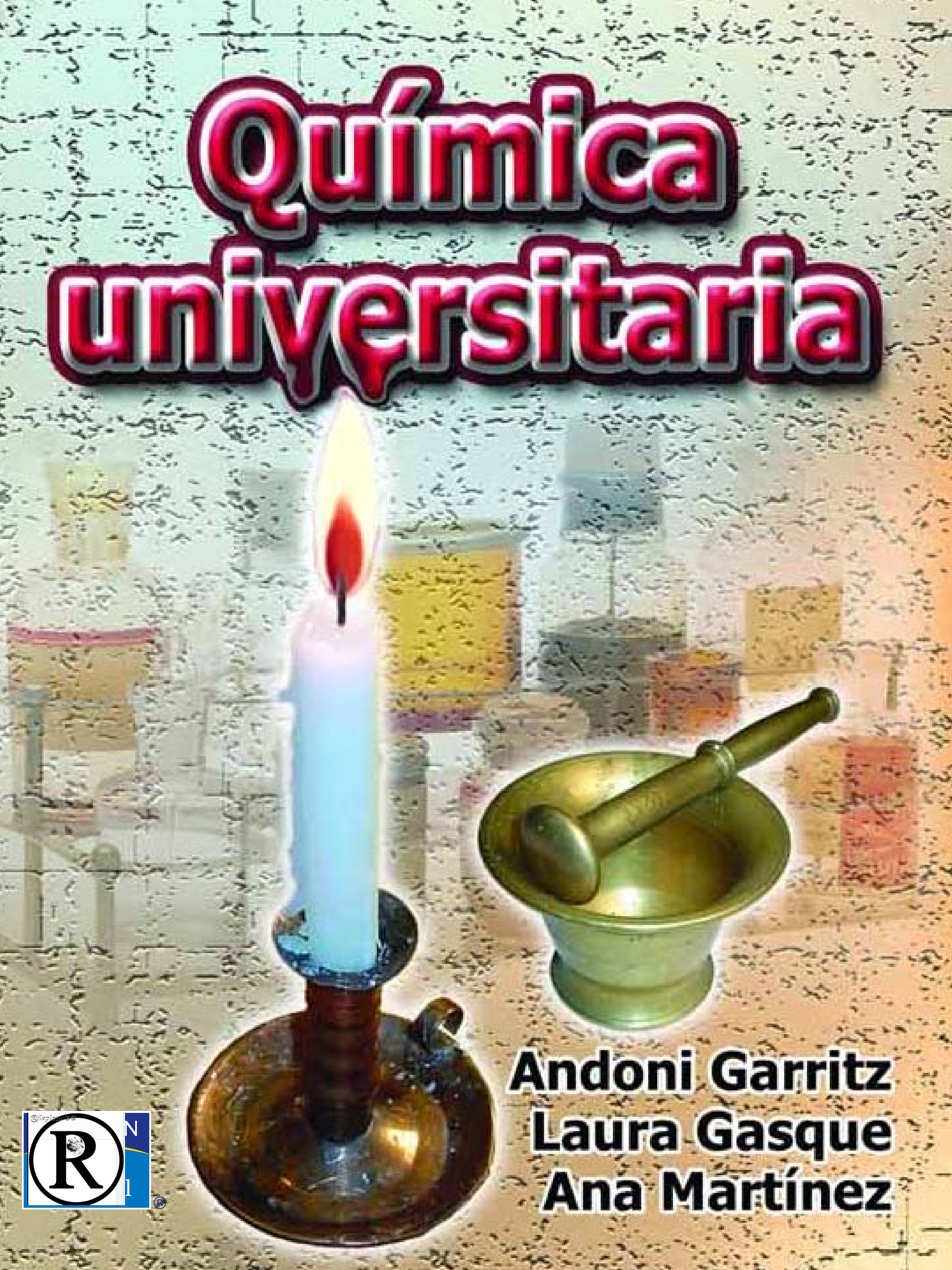

Química universitaria
Andoni Garritz
Laura Gasque
Ana Martínez

Química universitaria

QUÍMICA UNIVERSITARIA

Andoni Garritz Ruiz
Laura Gasque Silva
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Ana Martínez Vázquez
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México

REVISIÓN TÉCNICA
José Clemente Reza García
Departamento de Ciencias Básicas
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional

Silvia Porro
Profesora titular de Química
Universidad Nacional de Quilmes, Argentina



México • Argentina • Brasil • Colombia • Costa Rica • Chile • Ecuador
España • Guatemala • Panamá • Perú • Puerto Rico • Uruguay • Venezuela

Datos de catalogación bibliográfica

Garritz Ruiz, Andoni; Gasque Silva, Laura
y Martínez Vázquez, Ana

Química universitaria

PEARSON EDUCACIÓN, México, 2005
ISBN: 970-26-0292-0

Formato: 20 × 25.5 cm Páginas: 696

Edición en español:

Editora:	Marisa de Anta
	e-mail: marisa.anta@pearsoned.com
Editor de desarrollo:	Felipe Hernández
Supervisor de producción:	José D. Hernández Garduño
Diseño de portada:	Kariza, S.A. de C.V.

PRIMERA EDICIÓN, 2005

Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana. Reg. Núm. 1031

ISBN 970-26-0292-0

Impreso en México/*Printed in Mexico*

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 08 07 06 05



Contenido

Capítulo 5
La materia reacciona 151

Capítulo 6
Estequiometría 197

Capítulo 7
Dispersiones y estados de agregación 251

Capítulo 10
Equilibrio químico . . . 383

SEGUNDA PARTE
La teoría

Capítulo 11
La hipótesis de la estructura corpuscular de la materia . . . 409

Capítulo 12
Núcleo, electrones y configuración electrónica 437

Capítulo 13
Propiedades periódicas 479

Capítulo 14
Interacciones débiles 499

Capítulo 15
Interacciones químicas fuertes . . 523

TERCERA PARTE
La aplicación

Capítulo 16
Equilibrios ácido-base 571

Prefacio

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA OBRA

Este libro pretende presentar la química general universitaria de una forma didáctica, atractiva e interesante para los estudiantes hispanoamericanos de ciencias, ciencias de la salud e ingeniería. Se cubren los temas básicos y tradicionales de un curso anual de química general a nivel universitario, y se incluyen también diversos temas de aplicación de interés en los cursos de química para biólogos, ingenieros y médicos.

Además de la comprensión de los conceptos básicos de la química, se pone énfasis en la formación de habilidades de razonamiento crítico, de búsqueda de información, de trabajo en grupo, y de resolución de problemas, tanto teóricos como experimentales y computacionales. Se aborda también la faceta ética de la ciencia, en la búsqueda de la formación de valores en el estudiantado.

El texto se ha estructurado en tres grandes partes:

Manifestaciones de la materia, de naturaleza descriptiva, que contiene los aspectos esencialmente fenomenológicos de la química (estructura, estequiometría, termoquímica, cinética y equilibrio), a partir de un cuerpo mínimo de teoría.

La teoría, donde se recogen los principales aspectos de la estructura de la materia, así como de química precuántica y cuántica acerca del enlace químico, para desembocar en las interacciones enlazantes, analizadas de menor a mayor intensidad.

La aplicación, donde entramos en la química de algunas reacciones comunes (ácido-base, precipitación y óxido-reducción). Los hechos químicos se presentan de una manera sistematizada, basada sólidamente en la tabla periódica, lo cual permite al estudiante adquirir la capacidad de predecir el comportamiento químico.

La mayor parte de la química orgánica incorporada se introduce en los primeros capítulos de la obra, lo cual hace posible la inserción temprana de tópicos de interés para la ciencia e ingeniería de materiales y la bioquímica.

Al ordenar el contenido de esta manera, se siguió un orden psicológico adecuado, al iniciar con aspectos concretos de carácter fenomenológico, para derivar más tarde en las cuestiones más abstractas de esta ciencia y desembocar finalmente en una sistematización del conocimiento químico.

Estructura de los capítulos

Cada capítulo hace uso generalizado del Sistema Internacional de Unidades y posee los siguientes elementos en su estructura:

1. Cada concepto fundamental en química aparece en letra negrita, en el momento de su definición.
2. "¿CÓMO SE RESUELVE?". Ejercicio resuelto con todo detalle.
3. "TE TOCA A TI". Ejercicio individual de reflexión y acción para que el estudiante lo resuelva.
4. "EN EQUIPO". Trabajos para desarrollar en grupo, sea en clase o en casa.
5. "EN LA RED". Recomendaciones sobre direcciones electrónicas donde se puede encontrar información interesante en Internet.
6. "PROBLEMAS Y ACTIVIDADES". Ejercicios al final del capítulo.

Adicionalmente además de desarrollarse los temas que le corresponden al capítulo, pueden incluirse en él las siguientes secciones:

1. "CIENCIA, TECNOLOGÍA Y SOCIEDAD (CTS)". Temas de aplicación en los que la ciencia y la tecnología químicas han tenido repercusiones en la elevación de la calidad de vida o sobre algún otro parámetro social. También se incluyen problemas sociales en los que la ciencia y la tecnología están involucradas. Existirán varias modalidades, de acuerdo con la orientación específica del tema: ambiente, química casera, tecnología, salud, materiales, etcétera.
2. "DESCÚBRELO TÚ", con experimentos atractivos de química (algunos de ellos en microescala), en los que se busca que el estudiante, mediante la experimentación, sea capaz de resolver un problema o encontrar la respuesta a una pregunta, no limitándose meramente a "observar" o "comprobar" los fenómenos. Se guía al estudiante en lo que debe hacer. Parte de la descripción del experimento está dirigida también a los profesores. La respuesta a la pregunta iniciadora debe obtenerse como resultado del experimento, es decir, no se da en el libro. Por eso se pone énfasis en la pregunta al inicio y al final de la sección.
3. "QUÍMICA IBEROAMERICANA". Descripción de algún problema local o global que fue resuelto o del avance de la ciencia hecho por los investigadores de la región.
4. "DE FRONTERA". Hallazgos científicos espectaculares recientes (de los últimos 20 o 30 años).
5. "DEL PASADO". Cita histórica sobre un hecho, un científico o un ingeniero, o acerca del desarrollo de un concepto.
6. "CON ESCEPTICISMO", que pretende convencer a los estudiantes de lo sano que es disentir, de lo conveniente que es hacerse preguntas y ponerse a indagar sobre ellas. Se pretende ayudar a formar el espíritu inquisitivo y la apreciación de valores. Se busca con ello fomentar el estudio acerca de la naturaleza de la ciencia.
7. "HERRAMIENTAS". Pasajes sobre el uso de unidades, el manejo de razones y proporciones, el álgebra y otros aspectos de matemática básica.

Colaboradores

Se ha invitado a colaboradores con el fin de enriquecer el contenido de la obra, al considerar los variados puntos de vista de diversos educadores, quienes tradicionalmente han empleado libros traducidos para sus cursos sin encontrar una satisfacción completa. Queremos agradecer muy encarecidamente a los profesores e investigadores que colaboraron al escribir secciones enteras del libro. En ellas aparece el crédito correspondiente a cada uno de ellos, pero damos aquí un agradecimiento global a todos ellos, con la mención de su colaboración:

La sección "La alquimia: mito y realidad de una filosofía oculta", del capítulo 2 fue escrita por Horacio García Fernández.

En los primeros seis capítulos de este libro recibimos el apoyo de Rosa María González Muradás para el diseño de las secciones "DESCÚBRELO TÚ". Asimismo, Gisela Hernández Millán nos apoyó escribiendo partes de los capítulos 4 y 5.

Las secciones sobre "Introducción a los compuestos del carbono", del capítulo 4 y "Reacciones orgánicas" del capítulo 5 se elaboraron con la colaboración de Rosa Zugazagoitia Herranz.

La sección "CIENCIA-TECNOLOGÍA-SOCIEDAD: Medicamentos, a partir del petróleo", del capítulo 5 fue elaborada por el doctor Ángel Guzmán.

La sección "QUÍMICA IBEROAMERICANA: La fórmula de la nicotina", del capítulo 6 fue elaborada por José Antonio Chamizo.

La sección "CTS Materiales: Pinturas", del capítulo 6 fue elaborada por Jesús Gracia Fadrique.

La sección "QUÍMICA IBEROAMERICANA: La química de productos naturales en Latinoamérica. Pioneros en investigación y orígenes de la industria moderna de los esteroides", del capítulo 6 fue elaborada por Guillermo Delgado Lamas.

La sección "DEL PASADO: Diversos tipos de 'aire'", del capítulo 7 fue elaborada por José Luis Córdova Frunz.

El capítulo 8 sobre "Energía, termoquímica y espontaneidad" fue elaborado con la colaboración de Vicente Talanquer.

La sección "EN EQUIPO: Las hormonas", del capítulo 6 fue elaborada por Rosa Zugazagoitia Herranz.

La sección "QUÍMICA IBEROAMERICANA: Biotecnología. Definición a través de una mirada regional a las aplicaciones de los microorganismos", del capítulo 10 fue elaborada por Agustín López Munguía.

La sección "DE FRONTERA: Reconocimiento molecular", del capítulo 14 fue elaborada por Anatoly Yatsimirsky.

La sección "DE FRONTERA: Micelas y liposomas", del capítulo 14 fue elaborada por Miguel Costas Basín.

La sección "QUÍMICA IBEROAMERICANA: Compuestos de coordinación en la región", del capítulo 15 fue elaborada por Hugo Torrens.

Damos un agradecimiento final para Clemente Reza García y Laura Ortiz, de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional, de México, quienes llevaron a cabo la evaluación de la obra y encontraron sus primeros defectos y errores, lo que afortunadamente nos permitió intentar corregirlos. Agradeceremos a los lectores que se encuentren con otros errores y defectos que nos hagan el favor de comunicárnoslos a cualquiera de nuestras direcciones electrónicas, para aproximarnos cada vez más al "libro perfecto", esa cualidad inalcanzable, aunque sin duda deseable.

Andoni Garritz
andoni@servidor.unam.mx

Laura Gasque
gasquel@servidor.unam.mx

Ana Martínez
martina@matilda.iimatercu.unam.mx

Química universitaria

PRIMERA PARTE

MANIFESTACIONES DE LA MATERIA

La química, una ciencia

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO:[1] Entre los dos extremos del cosmos: ¿cómo conocemos?

Un bote de vela. Una mujer en la cubierta. Un mosquito sobre la mano de ella.

La cámara se acerca y enfoca al mosquito. Sigue aproximándose. El mosquito se ve enorme. Alcanzamos a percibir la fina y ramificada estructura de sus alas.

La cámara entra en una de ellas. Vemos las células y, dentro de ellas, muchas estructuras: el citoplasma, el núcleo celular, las vacuolas… Más allá, moléculas proteicas formadas por átomos. En los átomos vemos el núcleo, con protones y neutrones, y, rodeándolo, la nube de los electrones.

Repentinamente la cámara se detiene y comienza a alejarse. Volvemos al bote de vela, la mujer en él, el mosquito sobre la mano de ella. La cámara se aleja más, no se detiene. Alcanzamos a ver el lago en el que flota el bote y en su orilla un pueblo, el pueblo en un continente de la Tierra, la Tierra en el Sistema Solar, el Sistema Solar en la Vía Láctea... La cámara se retira aún más, detecta las galaxias... Finalmente, se detiene. Regresa al bote de vela, la mujer en la cubierta, el mosquito sobre la mano de ella.



Figura 0.1 El barco y la mujer.



Figura 0.2 Mosquito visto por un microscopio electrónico.

[1] La sección llamada “CON ESCEPTICISMO” contiene más preguntas que respuestas. Su objetivo es promover la indagación, hacer preguntas como las que hacen los científicos. Los descubrimientos inician por lo general con una buena pregunta.

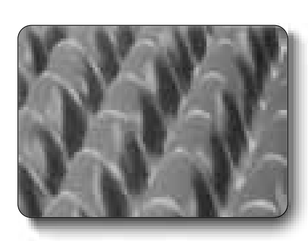
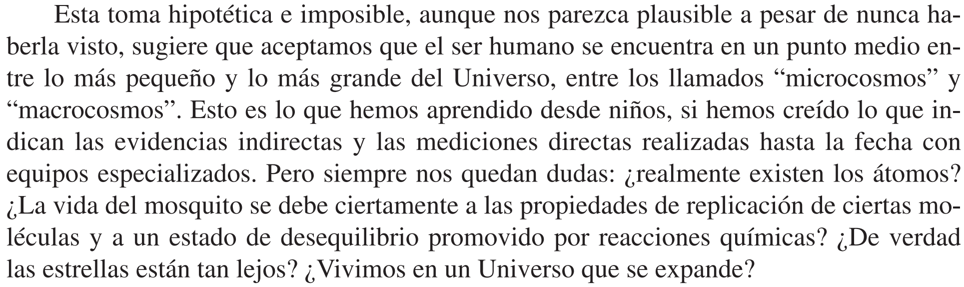


Figura 0.3
Átomos de níquel.



Esta toma hipotética e imposible, aunque nos parezca plausible a pesar de nunca haberla visto, sugiere que aceptamos que el ser humano se encuentra en un punto medio entre lo más pequeño y lo más grande del Universo, entre los llamados “microcosmos” y “macrocosmos”. Esto es lo que hemos aprendido desde niños, si hemos creído lo que indican las evidencias indirectas y las mediciones directas realizadas hasta la fecha con equipos especializados. Pero siempre nos quedan dudas: ¿realmente existen los átomos? ¿La vida del mosquito se debe ciertamente a las propiedades de replicación de ciertas moléculas y a un estado de desequilibrio promovido por reacciones químicas? ¿De verdad las estrellas están tan lejos? ¿Vivimos en un Universo que se expande?

Pasa por nuestra cabeza la idea de lo relativas que pueden ser estas “verdades”. Eso, que hemos aprendido, ¿será cierto? ¿No será producto de las limitaciones del ser humano, de su imperfecta “visión”? ¿Ciertamente existen cosas mucho más pequeñas que nosotros, que no alcanzamos a percibir con los sentidos? ¿Por qué tenemos que confiar en los aparatos? ¿Por qué tenemos que confiar en las leyes científicas? ¿Por qué hay leyes y teorías para describir el mundo macroscópico y otras para el microscópico? ¿Las leyes de ambos dominios son diferentes debido a que la naturaleza no se comporta igual en el microcosmos que en el macrocosmos? ¿Será que dichas leyes están incompletas, que aún no lo hemos descubierto todo? ¿Llegaremos alguna vez a conocer lo que realmente ocurre, a tener verdades absolutas acerca del comportamiento de la naturaleza?



Figura 0.4
El planeta Tierra.

Si la humanidad ha tratado de ampliar sus formas de percibir el mundo es porque ésa es una forma de conocerlo. A la especie humana le gusta indagar, actividad posible gracias al complicado cerebro que le legó la evolución. Pero ¿qué tanto las interpretaciones de lo observado dependen de la persona que mira y de lo que ya cree saber previamente? ¿No es cierto que, después de un asalto, hay varias interpretaciones diferentes de lo que sucedió, según el testigo al que se le pregunte? ¿Cómo hacen los científicos para evitar ese sesgo? En breve, ¿cómo conocemos mediante la ciencia?

La ciencia

El espacio de Einstein no está más cerca de la realidad que el cielo de Van Gogh. La gloria de la ciencia no estriba en una verdad más absoluta que la verdad de Bach o Tolstoi sino que está en el acto de la creación misma. Con sus descubrimientos, el hombre de ciencia impone su propio orden al caos, así como el compositor o el pintor impone el suyo: un orden que siempre se refiere a aspectos limitados de la realidad y se basa en el marco de referencias del observador, marco que difiere de un periodo a otro, así como un desnudo de Rembrandt difiere de un desnudo de Manet.

Arthur Koestler



Figura 0.5
Ruy Pérez Tamayo, patólogo mexicano dedicado también al estudio de la filosofía de la ciencia.

Ciencia es la palabra latina equivalente a “conocimiento”; no es más que un modo específico de ampliar, organizar y renovar la experiencia humana. Ruy Pérez Tamayo aporta la siguiente propuesta para definir la ciencia:

Actividad humana creativa cuyo objetivo es la comprensión de la naturaleza y cuyo producto es el conocimiento, obtenido por medio de un método científico organizado en forma deductiva y que aspira a alcanzar el mayor consenso posible.

Si se define la palabra cultura como "aquello que una sociedad sabe, hace y comparte", sin lugar a dudas la **ciencia** es una pieza de la cultura de una sociedad, pues forma parte de sus saberes, de su práctica y de lo aceptado por consenso, al menos por el consenso de los expertos.

Ciencia y metaciencia

El ser humano tiene y ha tenido la necesidad ancestral de conocer, aprovechar y respetar el mundo que lo rodea, lo que lo ha llevado a tratar de organizar y ampliar el conocimiento de la naturaleza y de los fenómenos que en ella ocurren. Para lograrlo ha empleado diversos acercamientos, primero precientíficos y luego científicos.

Daniel Boorstin, bibliotecario emérito del Congreso estadounidense propone tres períodos diferenciados en los que la civilización occidental ha intentado acercarse al conocimiento.

1. El primero es el de los profetas y los filósofos: unos tras la búsqueda de canales hacia la "Voz Superior", los otros en labor de parir las voces humanas interiores. Los profetas indagaban el mensaje divino, eran los reveladores del propósito de Dios, mientras que para los filósofos griegos la búsqueda fue más allá de la divinidad, con base central en el razonamiento puro.

   En el México prehispánico, existía el convencimiento de que la lluvia se debía al dios Tláloc (ver figura 0.6) y, por lo tanto, que de él dependía el éxito de las cosechas. En el Perú, entretanto, las divinidades eran el Sol, Inti, y la Tierra, Pachamama. Los antiguos pobladores del continente adoraban a estas deidades, entre otras, para intentar garantizar su bienestar.



Figura 0.6
Tláloc. Divinidad de la lluvia del México precortesiano.

2. El segundo período de búsqueda propicia la civilización actual, ya que su propósito es develar el papel del hombre en la sociedad. En este tiempo de grandes descubrimientos geográficos, "civilizar" es el significado y el propósito de la comunidad. Los enciclopedistas franceses propician el clímax de ese proceso civilizador que se inicia en Grecia, continúa en Roma, y desemboca en el Renacimiento y en la filosofía racional europea.
3. El tercer período es el contemporáneo, dominado por la ciencia y la tecnología como instrumentos de búsqueda, en el cual surgió la química como ciencia, el objeto de estudio de este libro.

   Si bien las creencias mágicas o religiosas no estaban basadas en conocimiento científico alguno, tenían igualmente la motivación de explicar y predecir los fenómenos naturales, de conocer sus causas, para así tratar de mejorar las condiciones de vida. Esa misma necesidad es la que se tiene cuando se procura predecir el futuro. Pero, otra vez, la astrología no tiene fundamentos científicos. Entonces, ¿qué es lo que distingue un conocimiento científico de uno que no lo es?

   La diferencia entre la actividad científica y la que no lo es, estriba en su reproducibilidad y en su capacidad de predicción. Para entender mejor, tomemos el ejemplo de la astrología. Es posible que un lector de la carta astral de algún sujeto que nació bajo el signo de Piscis con ascendente en Leo "diga" que se ganará una fortuna. Sin embargo, sabemos que esto puede ocurrir, o no. En efecto, algunos pocos Piscis-Leo tendrán suerte en algún sorteo en su vida, pero lo más probable es que ello no suceda en la mayoría de los casos. A veces los astrólogos aciertan debido a la vaguedad, ambigüedad y generalidad de sus afirmaciones, lo que no quiere decir que tengan poder predictivo. Leer en el horóscopo del día que los Tauro encontrarán la felicidad o el amor, es algo sumamente ambiguo.

Así, aunque existan algunos Tauro afortunados ese día, no se puede garantizar que se repita el hecho ni que ocurra para todos los de ese signo. A diferencia, un conocimiento científico se basa en múltiples observaciones controladas y rigurosas que se han cumplido siempre que el experimento se realiza bajo las mismas condiciones. La capacidad de predicción hace que los sucesos científicamente explicados no sean casuales, sino que se puedan comprobar y repetir cuantas veces se desee.

Los procesos de pensamiento de los científicos

Son variadas las aproximaciones que se usan en ciencia para acercarse al conocimiento. No es posible establecer unas reglas simples que describan lo que ha dado en llamarse "el método científico". Éste cambia de un hallazgo a otro, de una comunidad científica a la otra, de una época a otra, de una rama de la ciencia a otra. No hay un método de la ciencia, sino muchos. Sin embargo, y sólo a manera de ejemplo, una aproximación factible en ciencia se presenta en las siguientes líneas (ver figura 0.7):

1. Lanzar una buena pregunta sobre algún hecho natural; es decir, tener una buena **hipótesis**.
2. Hacer observaciones controladas y rigurosas, al concentrarse en una pequeña porción del Universo, llamada "sistema", aislada para su estudio.
3. De un conjunto de observaciones puede derivarse una **ley** acerca de su comportamiento, al identificar patrones que se repiten en los datos obtenidos.
4. Intentar construir un modelo del sistema y unas ecuaciones que describan y relacionen algunas de sus variables, hasta alcanzar una **teoría** sobre el objeto modelo.
5. Comparar los resultados teóricos con los experimentales para poner a prueba la validez de la teoría.
6. Si la comparación es exitosa, utilizar dicha teoría para hacer nuevas **predicciones** sobre el sistema, lanzar nuevas preguntas y hacer nuevas observaciones.



a) Una buena pregunta y una buena respuesta



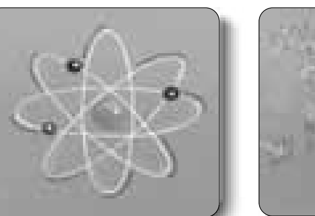
b) Observación del sistema



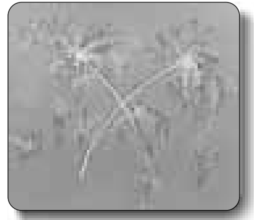
c) Búsqueda de patrones



d) Establecimiento de leyes



e) Construcción de modelos y teorías



f) Predicciones a partir de la teoría

Figura 0.7
Ejemplo de un procedimiento sistemático en el trabajo científico.

Cuando los sistemas no se pueden aislar o intentar reproducir una medición es imposible —como en la astronomía o en la paleontología, por ejemplo— el método anterior es inaplicable, pero es factible también plantear hipótesis, hacer numerosas observaciones, analizarlas y sacar conclusiones que puedan ser consideradas válidas por la comunidad científica. Es el respaldo de la comunidad internacional de científicos lo que da soporte a la validez de los conocimientos.

Ciertamente, las observaciones, leyes y teorías se refieren solamente al objeto bajo estudio. Por ejemplo, las leyes de Newton son válidas para describir los aspectos mecánicos del mundo macroscópico. Para el microscópico, son las ideas de los científicos del siglo XX las que prevalecen. Como producto de haber dividido al mundo en sistemas para su estudio, las leyes de ambos dominios resultan ser diferentes en ocasiones.

La validez de la ciencia, en tela de juicio

A pesar del alto grado de confianza que tenemos en los conocimientos derivados de la ciencia no contamos con verdades ab-

solutas. El conjunto del saber de una época puede ser superado por los resultados de nuevas investigaciones, que conducen a la construcción de nuevas teorías que engloban a las anteriores y, en ocasiones, las invalidan.

Un ejemplo de ello es la teoría atómica. El átomo indivisible de Dalton se abandonó después de un siglo, al aparecer evidencia de partículas más ligeras: electrones, protones y neutrones. Lo que pudo explicarse con el átomo de Dalton se puede también entender con las teorías atómicas modernas, que a su vez esclarecen otros fenómenos que Dalton no había comprendido. El aparente carácter transitorio del conocimiento científico surge por la continua necesidad de renovarlo, refinarlo y ampliarlo.



Figura 0.8
La ciencia nos ha enseñado a no confiar en el sentido común. La Tierra parece ser plana cuando vemos el horizonte.

En ocasiones, las explicaciones científicas van en contra de lo que nos dice el sentido común y por ello hay una gran resistencia para aceptarlas. Sin embargo, la experiencia ha demostrado en múltiples ocasiones que una actitud escéptica conduce, a la larga, a hallar nuevos conocimientos y nuevas interpretaciones. Como ejemplos de ello:

- Cuando vemos el horizonte, el sentido común nos dice que la Tierra es plana, que no puede ser redonda. Hoy tenemos muchas evidencias de lo contrario, pero fue crucial el primer viaje de circunnavegación como demostración irrefutable.
- El movimiento de la Tierra alrededor del Sol es otro fenómeno difícil de asimilar por cualquiera, ya que parece ser el Sol el que se mueve. Contra el esquema de Aristarco y Ptolomeo, que colocaba a la Tierra en el centro del Sistema Solar, Copérnico afirmó que ésta gira alrededor del Sol y Kepler se encarga de demostrarlo por la rigurosa observación de los planetas.
- La existencia de los átomos reta asimismo al sentido común. Nuestros cinco sentidos son demasiado "cortos" para que muestren evidencia alguna de que todos los objetos están finalmente compuestos de partículas; que la materia no es un medio continuo. Hoy, todas nuestras interpretaciones sobre el comportamiento material se basan en la existencia de los átomos.

Admitir que existe la posibilidad de que un conocimiento aún no refutado pueda ser superado por nuevas investigaciones es fundamental para el avance de la ciencia. También lo es no rechazar ideas, por mucho que parezcan ofender la sensibilidad humana, hasta que la experimentación las ratifique o las refute.

La resistencia a reconocer nuevas ideas nos lleva en ocasiones a no aceptar que lo ya entendido antes no es vigente ahora. La renuencia a admitir el nuevo conocimiento fue enorme cuando se descubrieron los elementos químicos, cuando se plantearon las leyes de Newton de la mecánica o cuando Einstein introdujo el concepto de la relatividad.

Los mismos científicos dudan en un principio de las propuestas de los otros. Cuando sobreviene una propuesta revolucionaria en ciencia, según lo ha interpretado Thomas Kuhn, se entra en un período de crisis, en el que el viejo paradigma (los compromisos compartidos por los científicos hasta entonces) se tambalea al aparecer un nuevo paradigma (una nueva forma de interpretar esa rama del conocimiento).

Einstein, por ejemplo, se resistió a aceptar algunas ideas de Bohr, de la misma forma que otros de sus contemporáneos se resistieron a aceptar las suyas. Aunque las leyes de Newton se reconocen como válidas para describir los aspectos mecánicos del mundo macroscópico, para el microscópico son las de Einstein, Bohr y otros las que prevalecen. Aceptarlo fue difícil, pero así es en la actualidad. Este último ejemplo nos conduce a pensar que el microcosmos no se puede explicar con las mismas reglas que el macrocosmos, pero de ahí a asegurar que no aparecerá una teoría unificadora que los englobe hay una gran distancia.

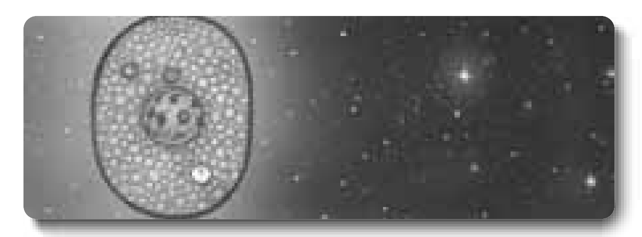


Figura 0.9
Micro y macrocosmos.

La escala de tiempo y espacio de lo que los seres humanos podemos "ver" es sumamente restringida, por lo que hemos inventado equipos que nos permiten fotografiar vagamente a los átomos o bien observar las estrellas y, aún así, no podemos todavía generalizar el conocimiento científico en las dos escalas. De alguna manera es el precio que el ser humano paga por ser tan grande en el mundo atómico y tan pequeño en el mundo Universal. Los científicos suman esfuerzos para tratar de unir lo que alguna vez separaron, para darle a todo una explicación integral. Esta síntesis, sobra decirlo, es uno de los aspectos más difíciles de la investigación científica.

El conocimiento científico tiene siempre un grado de incertidumbre: el proceso de inducción, que permite generalizar a partir de muchas observaciones, no tiene un fundamento lógico estricto. Por ejemplo, por más que hayamos observado 1000 cuervos negros no existe la seguridad de que en algún lugar y algún día no aparezca un cuervo albino.

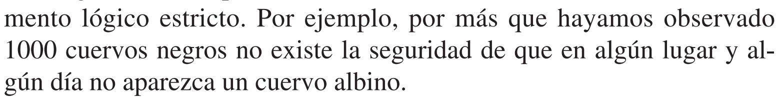


Figura 0.10
El cuervo albino y la falla del proceso inductivo.

En efecto, la inducción falla en ocasiones. Por ejemplo, durante decenas de años se creyó que los gases nobles no reaccionaban químicamente, porque se erró muchas veces en el intento de hacerlos reaccionar. No obstante, para sorpresa de todos, en 1962 se obtuvieron los primeros ejemplos de los compuestos del xenón.

Entonces, ¿para qué aprender la Ley de la Conservación de la Materia, las diferencias entre una mezcla y una sustancia pura, las leyes de los gases o la supuesta estructura de los átomos, si dentro de 100 años podría cambiar nuestra concepción al respecto?

A pesar de que en el futuro suceda algún experimento en el que no se conserve la materia o un gas muy peculiar no se expanda al calentarlo, ello no alteraría prácticamente la estructura de la ciencia actual. En todo caso, habría que acomodar ese caso excepcional en el edificio de la ciencia para darle explicación a esa singularidad, y nada más. Las leyes fundamentales ya descubiertas conservarán su veracidad, porque se han repetido innumerables veces. No sólo eso, también existen aplicaciones evidentes de esos conocimientos, que han permitido aumentar el bienestar de la humanidad.

El estudio del comportamiento de los gases y los líquidos, por ejemplo, ayudó al invento de la olla exprés o al advenimiento de la era de los cohetes espaciales. Aun si dentro de 100 años las leyes de los gases sufren de una generalización debido a algún experimento particular que nos llevara a conclusiones distintas, ello no haría que la olla exprés dejara de cocinar los alimentos en menos tiempo. Quizás la explicación de por qué funciona sería ligeramente distinta, pero el hecho sería el mismo, la aplicación no se vería modificada.



Figura 0.11
La olla exprés. Aunque las teorías se transformen, las aplicaciones del conocimiento permanecen.

> En resumen, el conocimiento científico no nos conduce a verdades absolutas, pero indudablemente contribuye a aumentar el bienestar de la humanidad, a incrementar nuestro conocimiento del mundo y a saber cómo protegerlo. En la ciencia, la última palabra no está dicha y lo más probable es que nunca lo esté, pero el saber, el conocimiento acumulado, es estrictamente necesario para continuar con la búsqueda.



QUÍMICA

Para la química, por ser una ciencia, se cumple todo lo dicho hasta ahora. Podemos definir esta ciencia, adoptando la definición del canadiense Nyholm:

> *La química es el estudio integrado de la preparación, propiedades, estructura y reacciones de los elementos y sus compuestos, así como de los sistemas que forman.*

Aquí es evidente que se da por entendida una multitud de conceptos: “preparación”, “propiedades”, “estructura”, “reacciones”, “elementos”, “compuestos” y “sistemas”, a los que tendremos que volver en varios momentos, con el avance de este texto.

A lo largo de esta obra, según te nutras del lenguaje de la química, podrás estudiar los ensayos de este libro, los cuales te mostrarán el papel protagónico que esta ciencia juega para mejorar la calidad de vida de la humanidad. De seguro en el futuro, la química nos ayudará todavía más a resolver los problemas actuales y a ahondar en el conocimiento de lo aún oculto. Pero también aprenderás que se han presentado muchos problemas con el manejo de las sustancias químicas peligrosas.

Química, ¿benefactora…

Como un adelanto de dichos ensayos, los siguientes apartados resumen los aportes más importantes de esta ciencia en el siglo XX. Hablan, sin duda, del papel central de la química para el bienestar del género humano:

- **Alimentación:** Los vegetales requieren de nitrógeno asimilable para crecer. A principios del siglo XX se logró en Alemania la síntesis del amoniaco. Éste quizás es el proceso químico que más beneficio ha aportado al género humano, ya que la comida de la población depende actualmente de él. Hoy se producen unos 70 millones de toneladas de fertilizantes nitrogenados a partir del proceso descubierto por Fritz Haber y Carl Bosch.

> Con la química se producen los fertilizantes que han multiplicado el rendimiento agrícola por hectárea. Al producirse más alimentos se ha contribuido a un explosivo crecimiento demográfico (de 1.7 a casi 6 000 millones de habitantes en un siglo).

- **Origen de la vida y del universo:** En el siglo XIX, se desarrolló la espectroscopía atómica (el estudio de la emisión de luz por átomos excitados). Pronto se reconoció la presencia de hidrógeno y helio en el Sol y, más tarde, de otros elementos. Con el telescopio se obtuvo el resultado de que esos mismos elementos aparecían en todo el Universo, y en proporciones similares. Gracias al análisis de la luz de las estrellas, en el siglo XX se encontró que las galaxias se alejan unas de las otras, dando lugar a la hipótesis de un Universo en expansión. Ello condujo a la teoría de que toda la materia estaba concentrada inicialmente y que el Universo se originó con una Gran Explosión (ver figura 0.12).
- En 1920, el ruso Alexander Oparin sugirió que los primeros aminoácidos se formaron a partir de los componentes de la atmósfera primitiva. Más tarde, los químicos estadounidenses Harold Urey y Stanley Miller demostraron experimentalmente que así es factible obtener una buena cantidad de ellos.

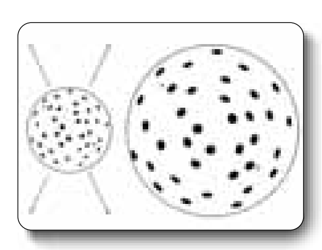


Figura 0.12
El universo, la gran explosión. Las galaxias se alejan unas de otras como si se tratara del proceso de inflar un globo.

Más recientemente, se han develado los mecanismos de la formación primigenia de los componentes del ácido desoxirribonucleico (ADN), de polímeros de aminoácidos que exhiben formas primitivas de metabolismo, y se han lanzado propuestas para la síntesis de las primeras moléculas con capacidad de autorreplicarse.

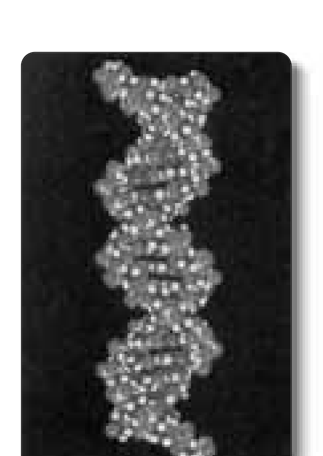


Figura 0.13
La doble hélice de ADN. Ambas hélices están unidas por bases nitrogenadas.

> ¡El análisis químico estelar dio luces sobre la teoría actual de la formación del Universo!
> ¡Estamos lejos todavía, pero la química empieza a mostrar cómo se formó la vida en la Tierra!

- **Biología molecular y el genoma humano:** En 1962 el Premio Nobel de Química fue otorgado a James Watson y Francis Crick por descifrar en 1953 la estructura tridimensional del ácido desoxirribonucleico (ADN). La figura 0.13 presenta la ya famosa estructura de la doble hélice.

  Con este descubrimiento se abrieron las posibilidades para el estudio de la genética y de las bases moleculares de la vida. El ser humano tiene 3 000 millones de bases nitrogenadas, mientras que una mosca drosófila sólo tiene 165 millones, el hongo de la levadura cuenta con 14 y una bacteria como la que provoca la influenza posee únicamente 1.8 millones.

  El Proyecto del Genoma Humano nace en 1990 con el objetivo de identificar el conjunto completo de instrucciones genéticas (60 a 80 mil genes) y, más tarde, el "texto" completo escrito en el ácido desoxirribonucleico (ADN) por medio de las bases nitrogenadas. Hacia el año 2001 se concretó el conocimiento de la secuencia del 100% del genoma.

  Se presume que alrededor de 3 000 enfermedades tienen origen genético. Este proyecto dará luz sobre la esquizofrenia, el alcoholismo, el cáncer de mama, la enfermedad de Alzheimer o la depresión maníaca, entre otros males. Son varias las enfermedades en las que la diagnosis ha avanzado gracias al conocimiento de la alteración genética que las produce: la distrofia muscular de Duchenne, el retinoblastoma, la fibrosis cística, la neurofibromatosis y la obesidad, entre otras.

> ¡La química nos permite conocer las bases moleculares de la herencia y de la evolución de las especies!
> ¡El análisis químico del genoma humano nos llevará a entender muchas enfermedades y cómo atacarlas!

- **Medicamentos y salud:** La aspirina (figura 0.14) es el medicamento que más se ha consumido en la historia de la humanidad. Félix Hoffmann lo obtuvo en 1898.

  Otros medicamentos fundamentales para la erradicación de enfermedades son los antibióticos. Primero aparecen las llamadas "sulfas" o sulfonamidas, y luego la penicilina. Las nuevas generaciones de antibióticos han tenido un papel principal en el alargamiento de la vida humana en este siglo y la disminución de la mortalidad infantil. El problema es que un abuso en el uso de los antibióticos o su empleo sin receta médica ha vuelto resistentes a muchos microorganismos.

  Gracias al conocimiento de la mecánica de los fluidos, el transporte a través de membranas y la fisicoquímica de las superficies, el primer órgano artificial fue desarrollado en la década de 1960: el riñón artificial. Pocos años después la

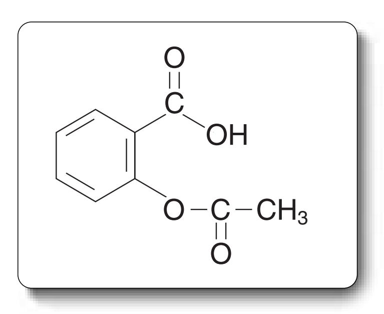


Figura 0.14
Fórmula del ácido acetilsalicílico (aspirina).

hemodiálisis era una realidad que salvaba vidas de pacientes con falla renal aguda.

La bioingeniería y la ingeniería genética actuales obtienen moléculas humanas importantes para el tratamiento de enfermedades a partir de cultivos de bacterias inoculadas con genes humanos. Así se fabrican hoy la insulina para la diabetes, el interferón (para regular la respuesta celular a las infecciones virales y a la proliferación del cáncer), antígenos, hormonas de crecimiento, anticuerpos monoclonales, factores antihemofílicos y tantos otros.

> La industria farmacéutica desarrolla la síntesis de los medicamentos que previenen o atacan las enfermedades humanas.
> ¡La biotecnología y la biomedicina, con toda la química que hay detrás, avanzan para extender el período de la vida humana!

- **Materiales:** La química ha desarrollado materiales sintéticos cuyas propiedades superan a las de los productos naturales. Aparecen primero una multitud de polímeros sintéticos con los que se fabrica ropa y materiales de consumo. Más tarde surgen prótesis, así como órganos y tejidos artificiales. Luego cerámicas y materiales compuestos (fibras embebidas en una matriz polimérica) han revolucionado las industrias de la construcción y del transporte por su inigualable resistencia.

La revolución informática actual, fruto del "chip" y la microcomputadora fue posible gracias a la refinación del silicio. Igualmente, para la transmisión eficaz de las telecomunicaciones hoy se emplean vidrios de alta pureza (las fibras ópticas, ver figura 0.15A).

A últimas fechas ha nacido la nanotecnología. No existe una definición precisa de lo que significa esto, pero los científicos han aprendido cómo controlar el tamaño y forma de una amplia gama de materiales, a nivel atómico y molecular.

En ese proceso han descubierto propiedades interesantes y potencialmente útiles, muchas de ellas no anticipadas por nadie.

Los últimos 15 años han sido testigos de la explosión de herramientas relativamente baratas para interrogar y manipular materiales a escala de los nanómetros, tales como microscopios de exploración y sondeo.

Al mismo tiempo, varios campos antes no relacionados (tales como la ingeniería eléctrica y la biología) han empezado a enfocarse a entender y controlar fenómenos físicos y químicos sobre esta escala de longitudes, típicamente de 1 a 100 nm. Dentro de esta nueva rama de la ciencia de los materiales existe un nuevo grupo de mexicanos, en San Luis Potosí, dedicados a trabajar sobre nanotubos de carbono, que son estructuras formadas únicamente por átomos de carbono (ver figura 0.15B).



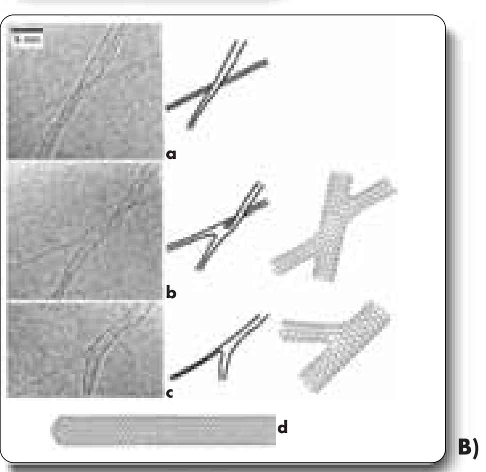


Figura 0.15
A) Fibras ópticas. **B)** de **a)** a **c)** Nanotubos de carbono fotografiados por los hermanos Mauricio y Humberto Terrones en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.
d) Nanotubo de carbono de pared sencilla. Tomado de la "Image Gallery" del grupo de Richard E. Smaley. Ver www.mb.tn.tudelft.nl/projects/carbon_nonotubes.html

> La química nos provee de los materiales que han revolucionado la industria, la informática y el consumo.

- **Energía:** El petróleo aporta hoy 60% de la energía mundial. Los procesos químicos de refinación nos permiten mejorar día con día la calidad de los combustibles.

Respecto al carbón es importante idear procesos químicos que lo conviertan en combustibles gaseosos o líquidos, más manejables y menos contaminantes.

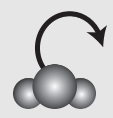
La química nos da pilas y acumuladores como fuentes de energía eléctrica. De la misma manera, la transformación económicamente viable de la energía solar en energía eléctrica o química se dará mediante el estudio de materiales con mayor eficiencia fotovoltaica.

La química es la base para la obtención de energía y la explotación racional de los recursos naturales.

- **Reducción del impacto ambiental:** En 1974, Mario Molina y Sherwood Rowland proponen que las moléculas de los llamados freones pueden afectar la capa de ozono estratosférica, que nos protege de la radiación ultravioleta del Sol. Reciben el Premio Nobel de Química en 1995, después de detectarse el hoyo de ozono en la Antártida y de comprobarse que dichos compuestos son los responsables del mismo. Un problema realmente global que amenaza la presencia de la humanidad en la Tierra será resuelto por el conocimiento químico de los mecanismos de reacción en la atmósfera terrestre.

¡Hoy más de 100 países han firmado protocolos para detener la producción de estos compuestos y la química ha desarrollado sustitutos menos dañinos para el ambiente!

No todos los casos han sido tan exitosos como los mencionados hasta ahora. También ha habido fracasos, accidentes y malos usos de la química. Conviene conocer estos malos ejemplos también, para que no se repitan más.



TE TOCA A TI:[2]

Fertilizantes, lo bueno y lo malo

1. Consulta el artículo "Global Population and the Nitrogen Cycle", escrito por Vaclav Smil, y publicado en el número de julio de 1997 en la revista *Scientific American* (si deseas leerlo en español, la traducción de esta revista se llama *Investigación y Ciencia*). Se trata de un artículo que pondera los beneficios y los riesgos de un proceso químico; su subtítulo dice "Alimentar ahora a la humanidad demanda tanto fertilizante nitrogenado, que la distribución del nitrógeno en la Tierra ha cambiado de una forma dramática y, en ocasiones, peligrosa". En él se analiza el efecto positivo de la producción de fertilizantes químicos para combatir el hambre mundial, pero también se citan los problemas que la humanidad enfrenta por obtener hoy, industrialmente, una tercera parte del nitrógeno fijable disponible para las plantas.
2. Anota los riesgos que representa la proliferación de fertilizantes a base de nitrógeno en el medio ambiente. Son estos riesgos los que han llevado a varios grupos ecologistas a defender y promover la producción y el consumo de vegetales con abonos no sintéticos, mediante los llamados "cultivos orgánicos".
3. Con un pequeño grupo de compañeros, intenta una entrevista con un representante de estos grupos y anota sus argumentos, o consulta otras fuentes impresas sobre el tema de la producción orgánica de vegetales. Indaga en particular sobre el precio al que se ofrecen en el mercado estos vegetales cultivados orgánicamente, en comparación con los obtenidos con fertilizantes inorgánicos sintéticos.
4. Desarrollen en el salón de clases una discusión sobre las ventajas y las desventajas de la producción de fertilizantes industriales, en la que se adelanten propuestas razonables para su desarrollo futuro.

[2] La sección TE TOCA A TI es una invitación a aplicar lo desarrollado en el texto en un ejemplo específico. Se trata de problemas provocativos que te permitirán apreciar si has entendido.

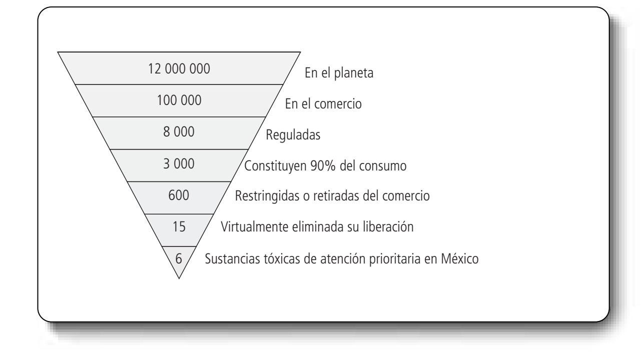


Figura 0.16
Universo de las sustancias químicas. Son 8 000 las que han sido clasificadas con diverso grado de peligrosidad. (Tomado de Cristina Cortinas *et al.*, *Programa de gestión ambiental de sustancias tóxicas de atención prioritaria,* México: Instituto Nacional de Ecología, 1995; consultar también la página de esta autora en http://cristinacortinas.com). La figura tiene validez en enero de 2005, ya que la autora nos dice "La figura sigue en lo general siendo válida, quizás haya unos cuantos miles de sustancias comerciales más. El dato sobre las 8 000 sustancias reguladas no ha cambiado. Los datos sobre las 3 000 sustancias de amplio consumo y las 600 prohibidas o restringidas tampoco. Las 15 sustancias eliminadas virtualmente corresponden a las que son objeto del Convenio de Rotterdam de las Naciones Unidas. En cuanto a las seis sustancias prioritarias en México en el periodo 1994-2000, correspondían a las que estaban sujetas a planes de acción nacional o comprendidas en programas de atención prioritaria: DDT, clordano, bifenilos policlorados, mercurio, plomo y cadmio.

…o villana?

Las sustancias químicas con propiedades de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad e inflamabilidad (propiedades CRETI) representan un peligro para la salud humana y para el ambiente. El manejo de dichas sustancias implica un riesgo, ya que existe cierta probabilidad de daño como consecuencia de la exposición al peligro. La figura 0.16 muestra que es una fracción relativamente pequeña la de las sustancias químicas peligrosas y aún menor la de las realmente letales. No obstante, es importante prevenir que no haya las condiciones de exposición que impliquen un grado importante de vulnerabilidad para la población.

Veamos otro ejemplo que es una muestra clara de lo limitado o ilimitado del peligro producido por las sustancias químicas. El rectángulo negro de la figura 0.17 es nuestro grado de ignorancia respecto al efecto carcinógenico de todas las sustancias conocidas, porque únicamente hemos probado los efectos de 7000 (cuadrado blanco) y encontrado unas 30 sustancias claramente carcinogénicas (punto blanco a la derecha de la flecha).

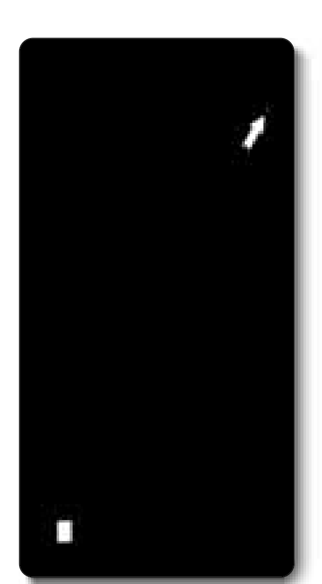


Figura 0.17
Comparación de las 30 sustancias con probados efectos carcinogénicos (punto blanco a la derecha de la flecha) contra las sustancias que han sido probadas para estos mismos efectos (cuadrado blanco de la izquierda), que son 7000. El rectángulo negro representa los 12 millones de sustancias que existen sobre la superficie de la Tierra.

Cuando no se establecen procedimientos rigurosos para el manejo de sustancias peligrosas, o cuando ocurren accidentes lamentables por la falta de mantenimiento o supervisión suficientes, o cuando definitivamente se piensa en la química como un arma para matar enemigos, nuestra ciencia acumula puntos negativos en la percepción de la sociedad. He aquí algunos ejemplos:

- **Accidentes industriales:** El isocianato de metilo se utiliza para sintetizar plaguicidas. En 1984, en Bophal, India, ocurrió una fuga industrial importante de este compuesto líquido. Su toxicidad es tan grande, que murieron alrededor de 2500 personas, entre obreros y habitantes de la ciudad.

  Otro accidente similar había ocurrido años antes, en 1976, en la ciudad italiana de Sevesso. La sustancia tóxica en este caso fue la dioxina (ver figura 0.18), con efectos teratogénicos, es decir, que causa anormalidades en el feto.

  En la Ciudad de México, se presentaron, en 1984, seis explosiones en la planta de tratamiento de gas licuado de San Juanico. El informe oficial habla de 324 muertos, 200 casas totalmente destruidas y otras 500 con daños diversos.

¡Se requieren planes de seguridad integral que minimicen la probabilidad de accidentes industriales!

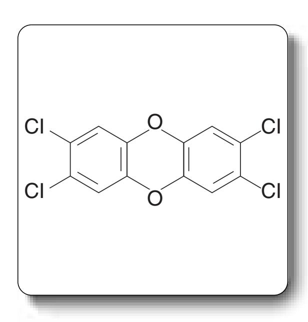


Figura 0.18
Dioxina: 2,3,7,8 tetracloro-dibencen-p-dioxina.

- **Exposición a sustancias peligrosas:** Hoy existe una conciencia creciente acerca de los efectos potenciales sobre la salud de los compuestos que se arrojan al ambiente, sea por su producción, almacenamiento, venta, uso, transportación y/o eliminación.

  Quizás el caso más sonado fue el de las ciudades japonesas de Minamata (1956) y Niigata (1965), en donde la industria arrojaba mercurio al agua de la bahía, que se acumuló en la cadena alimentaria. Primero se detectó la muerte masiva de los gatos, pero más tarde miles de personas enfermaron por la ingestión de pescado. El mercurio provoca desórdenes mentales, perturbaciones motoras, afecciones renales, daños pulmonares y, finalmente, la muerte.

> ¡Los desperdicios industriales deben caracterizarse y disponerse de manera que no afecten la salud o el ambiente!

- **Contaminación del aire:** En las grandes ciudades, el uso de combustibles empobrece la calidad del aire. Estos procesos liberan gases que propician la formación de ozono (que irrita el sistema respiratorio), monóxido de carbono (gas tóxico que toma el lugar del oxígeno en la hemoglobina de la sangre) y dióxido de azufre (sustancia tóxica que produce ácido sulfúrico, que luego se precipita en forma de lluvia ácida).

  El caso más grave, con miles de muertos, se dio en Londres en 1952 cuando, por el frío invernal, miles de hogares quemaron carbón con alto contenido de azufre durante varios días en los que persistió una inversión térmica sobre la atmósfera de la ciudad.



Figura 0.19
Paisajes como éste nos alertan del daño ecológico de los detergentes no biodegradables.

> Los procesos de combustión son fuente de energía, ¡pero también de contaminación!

- **Productos no biodegradables:** Un problema grave de los desperdicios plásticos o de los detergentes es que muchos de ellos permanecen inalterados en el ambiente durante muchos años, ya que no pueden ser destruidos biológicamente por los microorganismos. Es lamentable la contaminación de los ríos y los mares con estas sustancias, pues amenaza con interrumpir la cadena alimentaria, con peligrosos efectos (ver figura 0.19).

> Hay que producir benefactores equivalentes que sí puedan ser degradados por bacterias y microbios, ¡aunque resulte un poco más caro!

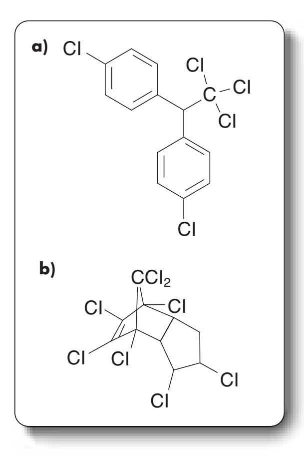


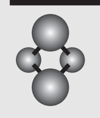
Figura 0.20
a) DDT. **b)** Clordano.

- **Plaguicidas:** Los cultivos son atacados por insectos, babosas, caracoles, gusanos, hongos y bacterias, entre otras plagas. Las pérdidas de alimentos llegan a alcanzar 40% de las cosechas, por lo que es prioritario evitarlas. La química ha generado productos para ello, algunos de los cuales han resultado “remedios peores que la enfermedad”, por sus largos tiempos de permanencia en el ambiente y su efecto nocivo sobre la cadena alimentaria, como fue el caso del DDT. Los compuestos organo-clorados, como el DDT y el clordano (ver figura 0.20), provocan efectos degenerativos en el hígado. Su producción ha sido detenida en la mayoría de los países.

> ¡Todo producto que se introduce al ambiente debe pasar por pruebas irrefutables de toxicidad en vegetales y en animales superiores!

- **Armas químicas:** Los casos anteriores se deben de alguna u otra manera a la negligencia, pero la fabricación de armamento químico para aniquilar vidas humanas es absolutamente perversa, como perverso es todo tipo de guerra. El fosgeno o el gas mostaza —utilizados de forma directa en la Primera Guerra Mundial—, el agente naranja —sustancia defoliadora que destruyó la tierra cultivable en la Guerra de Vietnam—, y tantos otros, son ejemplos lamentables del mal uso de la ciencia hecho por cerebros execrables.

> La ciencia es conocimiento. Puede usarse para salvar vidas o ¡para matar!



EN EQUIPO:[3]

Química, ¿benefactora o villana?

Acabamos de decir que con la química se obtienen beneficios y riesgos, ventajas y desventajas, se salvan vidas o se aniquilan. Imagina que un medio de comunicación organiza una discusión para determinar si "la química debe o no permanecer como actividad humana". Organicemos en el grupo un debate como simulacro.

Organízate en equipos de cuatro personas. Determinen en conjunto quién quiere participar del lado de la "química como benefactora" y quiénes lo harán del lado de la "química como villana" (dos por cada posición). Antes del debate, averigüen la mayor cantidad de información posible para tener los argumentos que les permitan defender su punto de vista, es decir, qué pasaría a favor y en contra, en un mundo en el que la química no fuera una actividad humana permitida. Con posterioridad, sugieran al profesor la organización de un debate en el que participen todos los alumnos del grupo y del que saquen todos ustedes sus propias conclusiones, entre otras, cómo maximizar los beneficios y minimizar los riesgos.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES[4]

1. Propón una respuesta a las siguientes preguntas, planteadas en la sección CON ESCEPTICISMO:
   a) ¿Ciertamente existen cosas mucho más pequeñas que nosotros, que no alcanzamos a percibir con los sentidos?
   b) ¿Qué elementos tienes para sostener la afirmación anterior?
   c) ¿Podemos confiar en los aparatos? ¿Por qué?
   d) ¿Podemos confiar en las leyes? ¿Por qué?
   e) ¿Por qué hay unas leyes para describir el mundo macroscópico y otras para explicar el microscópico?
   f) ¿Qué tanto las interpretaciones de lo observado dependen de la persona que mira y de lo que cree saber previamente?
   g) ¿Cómo intentan los científicos evitar ese sesgo?
2. Ciencia y tecnología son, aparentemente, dos conceptos diferentes. A partir de una búsqueda bibliográfica, desarrolla un trabajo de unas pocas cuartillas sobre los conceptos de ciencia y tecnología, sus nexos y sus diferencias.
3. Parece que no podemos fiarnos mucho del sentido común. ¿Cuáles serían tus argumentos para convencer a una persona iletrada de que la Tierra es redonda y de que gira alrededor del Sol?

[3] La sección "EN EQUIPO" es una invitación al trabajo colectivo. En la sociedad moderna, los proyectos se abordan en grupos de profesionales, en los que cada uno aporta lo que sabe. El resultado, al contener diversas visiones sobre el problema, es superior al del trabajo individual.

[4] Al final de cada capítulo del libro se te propone una serie de PROBLEMAS Y ACTIVIDADES para reforzar el aprendizaje.

Si no crees ser suficientemente convincente, trabaja en equipo y consulta la bibliografía para alcanzar una argumentación más sólida.

4. Con relación al asunto anterior, hay temas todavía más difíciles de explicar y de entender. ¿Qué elementos de análisis y persuasión utilizarías para convencer a un escéptico de que la materia está compuesta de pequeñas partículas, como átomos y moléculas? ¿Te sientes realmente convincente con dichos argumentos?

5. Consulta en varios libros la definición que aportan de química . Realiza una síntesis de todas ellas y formula una definición personal con la que te sientas a gusto. Contrasta con algunos compañeros tu propuesta y haz ante ellos una defensa de la misma, en la que recibas también sus argumentos. Escribe, como resultado del debate, una definición que te parezca más completa.

6. Haz una pequeña reseña acerca de las que consideras —mediante un investigación previa— como aportaciones importantes de la química en el terreno deportivo. Recoge de tus compañeros y tu profesor su propia visión al respecto y verás que hay contribuciones de las que no sospechabas.

7. En ciertas dosis, algunas sustancias químicas son sumamente benéficas, como la aspirina. Sin embargo, su empleo indiscriminado y a mayores dosis puede ser fatal. Investiga los efectos sobre la salud de diferentes dosis de aspirina y de otros medicamentos de uso común. Investiga sobre el llamado "síndrome de Reye".

8. El manejo de las sustancias químicas implica un riesgo. El benceno es un disolvente orgánico muy utilizado en la industria y el laboratorio. Consulta los riesgos de su empleo debidos a su toxicidad y las medidas que deben tomarse para su manejo adecuado.

BIBLIOGRAFÍA

Amundson, N.R. (coord.), *Frontiers in Chemical Engineering. Research Needs and Opportunities,* National Academy Press, Washington, 1988.

Ball, P., *Designing the Molecular World,* Princeton University Press, 1994.

Boorstin, D.J., "The New Age of Discovery. A celebration of Mankind's Exploration of the Unknown", *TIME* número especial, diciembre de1997/Enero de 1998.

Bronowski, J. *El ascenso del hombre,* Fondo Educativo Interamericano, S.A., Estados Unidos de Norteamérica, 1979.

Chalmers, A.F., *¿Qué es esa cosa llamada ciencia?,* Siglo XXI Editores, México, 1996.

GENENTECH, "Introduction", *The Human Genome Project,* http://www.gene.com/ae/AB/IE/Intro_The_Human_Genome.html

Hamburger, J., *La filosofía de las ciencias hoy,* Siglo XXI Editores, México, 1989.

Hill, J.W., *Chemistry for Changing Times,* Macmillan, Nueva York, 6a edición, 1992.

Instituto Nacional de Ecología, *Gestión ambientalmente racional de las sustancias químicas desde la perspectiva de la industria,* Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, México, 1997.

Instituto Nacional de Ecología, *Programa de gestión ambiental de sustancias tóxicas de atención prioritaria,* Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, México, 1997.

Joesten, M.D., Johnston, D.O., Netterville, J.T. y Wood, J.L., *The World of Chemistry,* Saunders, Filadelfia, 1991.

Kauffman, G.B. y Szmant, H.H. (eds.), *The Central Science. Essays on the Uses of Chemistry,* Texas Christian University Press, Forth Worth, 1984.

Leshan, L. y Margenau, H., *El espacio de Einstein y el cielo de Van Gogh,* Gedisa, Barcelona, 1985.

March, R.H., *Física para poetas.* Siglo XXI Editores, México, 1982.

McGlashan, M.L., *Physicochemical Quantities and Units,* Royal Institute of Chemistry, Londres, 1971.

Nassau, K., "The causes of color", *Sci. Am.* 243[4], 106-123, 1980.

Pauling, L., *Química General,* Aguilar, Madrid, 1977.

Pérez Tamayo, R., *Cómo acercarse a la ciencia,* Limusa Noriega, México, 1989.

Sanjurjo, M., "La aspirina, legado de la medicina tradicional", *Educ. Quím.* 7(1), 13-15, 1996.

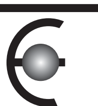
Sanjurjo, M., "La penicilina, pionera de la era de los antibióticos", *Educ. Quím.* 8(2), 68-74, 1997.

CAPÍTULO 1



La materia en la naturaleza

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO:
¿Cambios físicos y químicos?

Es bastante generalizada la tendencia a clasificar los fenómenos naturales en dos grandes bloques: uno que agrupa a los de carácter físico y otro a los de naturaleza química. El libro clásico de Samuel Glasstone (1946) toca el tema con suma prudencia, al decir:

> "Con el propósito de su estudio, se ha encontrado conveniente dividir los fenómenos naturales en dos clases:
>
> Una consiste de cambios de naturaleza aparentemente permanente, que involucran la transformación de una forma de materia en otra (QUÍMICA);
>
> otros son cambios temporales, generalmente, resultantes de la alteración de las condiciones externas (FÍSICA)".

Así, para Glasstone, el motivo de la clasificación era sólo de conveniencia para el estudio de los fenómenos. Dicha moderación se ha disipado posteriormente, cuando centenas de libros definen de manera formal e insisten en diferenciar tajantemente los fenómenos físicos de los químicos, a través de aseveraciones como las siguientes:

- Un **cambio físico** es aquel en que no cambia la identidad química de la materia aunque, en todo caso, cambie su forma. La transformación física no es permanente, ya que mediante un cambio en las condiciones externas puede volverse al estado inicial del sistema con un gasto menor de energía. Doblar una hoja de papel es un cambio físico. Otro ejemplo es un cambio de fase o de estado de agregación (cuando una sustancia pasa del estado líquido al sólido o al gaseoso, entre otros). En todo cambio físico la sustancia conserva su identidad química. Papel o papel doblado, ambos son celulosa. Hielo y vapor de agua

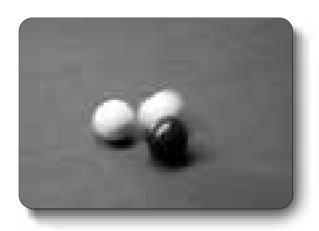


Figura 1.1
Colisión de dos bolas de billar. Un fenómeno físico.

tienen algunas propiedades diferentes, pero ambos son muestras de agua que pueden reaccionar químicamente como tal.

- Un **cambio químico** es aquel en donde una clase de materia se transforma en otra, a través de una reacción química. Por ejemplo, el hierro, Fe, reacciona con el oxígeno, O_2, para formar herrumbre u óxido de hierro (III), Fe_2O_3. Podemos asegurar que se trata de un cambio químico porque las propiedades de los reactivos (hierro: metal; oxígeno: gas incoloro) son notablemente diferentes a las del producto (óxido de hierro: sólido marrón quebradizo). Para que la herrumbre pueda convertirse otra vez en hierro y oxígeno gaseoso se necesita efectuar nuevamente un cambio químico. Los materiales originales, hierro y oxígeno, no pueden separarse de la herrumbre mediante ningún cambio físico.

En otro libro de la época, Linus Pauling (1947) define como propiedades químicas de las sustancias a "aquellas que se refieren a su comportamiento en las reacciones químicas" y a éstas como "los procesos por los cuales unas sustancias se transforman en otras". Así, todo estaría posiblemente claro si pudiéramos caracterizar en forma nítida lo que significa "la transformación de una forma de materia en otra". ¿Cómo podemos asegurar, mediante la observación, que ha ocurrido un cambio químico? ¿Qué significa eso de que "una forma de materia se transforma en otra"? Los siguientes ejemplos pueden ayudarnos a establecer más firmemente el debate, al fomentar en ti el escepticismo sobre este tema:



Figura 1.2
Formación de herrumbre, un cambio químico.

1. ¿Qué argumentos puedes dar para sostener que, al congelarse, el agua líquida no se ha transformado en una nueva forma de materia? ¿Algo más que la reversibilidad del proceso al aumentar nuevamente la temperatura? ¿Es convincente que la congelación no es un fenómeno químico? ¿Cómo podrías demostrar con argumentos observacionales que el hielo y el agua líquida están formados por la misma clase de materia?
2. No cabe duda que las propiedades de hierro y oxígeno son absolutamente diferentes a las de la herrumbre. Parece tratarse de un cambio químico. ¿Pero no es cierto que las propiedades del agua líquida y del vapor de agua son también diferentes? Por ejemplo, una es un líquido y la otra un gas; la densidad de una es más de mil veces mayor que la de la otra, lo mismo que su viscosidad; el vapor de agua sí reacciona con el carbón para dar gas de agua (mezcla de CO y H_2), cuestión que no es posible lograr con el agua líquida. ¿Ambas son de verdad muestras de la misma sustancia: agua?
3. El diamante se transforma lentamente en grafito, que es la forma alotrópica más estable del carbono. La transformación implica un rearreglo importante de las posiciones de los átomos, así como la ruptura y la creación de múltiples enlaces, a pesar de que la energía neta necesaria es relativamente pequeña. ¿Se trata de un fenómeno químico? No cabe duda de que diamante y grafito son sustancias diferentes, y no sólo en su precio. Pero, ¿acaso no son similares las propiedades químicas de los dos alótropos? ¿No son la misma sustancia al estar formados ambos por átomos de carbono solamente?
4. Al variar las condiciones externas, por ejemplo, un cambio de temperatura o de presión, el vapor de agua se transforma en agua líquida. Se argumenta que esta reversibilidad permite caracterizar al fenómeno como físico. No obstante, existen reacciones químicas reversibles que transitan de los reactivos a los productos mediante cambios en las condiciones externas. Un ejemplo es la reacción de dimerización del NO_2 para dar N_2O_4.[1] ¿Existen argumentos basados en la observación para diferenciar a uno u otro fenómeno como físico o químico?



Figura 1.3
Agua líquida y hielo. ¿Se trata de la misma forma de materia?

[1] El dióxido de nitrógeno puede obtenerse en una campana de gases al añadir ácido nítrico concentrado a una moneda de cobre. Si dicho gas se colecta en una jeringa, puede observarse la reacción de dimerización por un cambio de coloración al aplicar presión o cambiar la temperatura.



Figura 1.4
El oscurecimiento en una carátula de un reloj digital ¿es un fenómeno químico?

5. Cuando en la carátula de un reloj digital se ennegrecen algunos segmentos debido al paso de la corriente eléctrica, mostrándonos la hora, 12:07 AM, ¿ocurre una reacción química? ¿Qué ha pasado en el cristal líquido de la carátula? ¿Se trata solamente de un fenómeno de reacomodo físico de las moléculas que hace cambiar su apariencia? ¿Se forman nuevas moléculas?
6. Normalmente, al calentar una sustancia líquida llega a ocurrir la vaporización de la misma, fenómeno que se caracteriza como un cambio físico. No obstante, al calentar un huevo crudo, directamente o en un baño María, éste se convierte en un sólido (huevo cocido). ¿Se trata éste de un fenómeno físico también o de un fenómeno químico? Si escogiste la última alternativa, ¿qué reacción química ha ocurrido en este caso?

Parece existir una diferencia "sutil" entre los cambios físicos y los químicos. Ciertamente, en ocasiones hay una barrera difusa entre ambos. La manera de diferenciarlos requiere identificar una nueva forma de materia, producto de una reacción química. Sin embargo, dicha cuestión sólo puede dilucidarse mediante el estudio minucioso de la estructura microscópica de la materia, lo cual no es accesible por los métodos ordinarios de observación. Así, hemos de resignarnos a perder la posibilidad de definir el concepto desde un punto de vista puramente observacional, para introducirnos en las entrañas del lejano microcosmos. Al adentrarnos en este libro en el estudio de la estructura atómica y molecular quizás desarrollemos más elementos de juicio para distinguir con más certeza los cambios físicos de los químicos.

Por lo pronto, estas definiciones han sido útiles para avanzar en el estudio de los fenómenos naturales. El propósito al incorporarlas en este texto es establecer modelos extremos sobre el comportamiento de la materia. Los científicos son muy afectos a sentar dicotomías u oposiciones entre dos conceptos (física-química, ácido-base, donadores-aceptores, covalencia-ionicidad), cuestión que hay que tomar siempre con cautela.



Figura 1.5
Collage de muestras de materia de un laboratorio químico.

No obstante, en ciencia resulta elemental no confundir los modelos con la realidad. Quizá podamos encontrar casos reales de transformaciones de la materia que se adapten cercanamente a la definición ya sea del modelo de cambio físico o del químico, pero nada más. El hecho de que no exista una frontera claramente definida entre ambos nos habla, afortunadamente, de la unidad del conocimiento científico.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES: LA MATERIA

Los protagonistas en la química son los elementos, sus compuestos y los sistemas que forman; en una palabra, esta ciencia se encarga del estudio de la materia.[2] Es por esto que uno de sus conceptos básicos es el de **materia**. Todas las transformaciones químicas tienen lugar en muestras ordinarias de materia. La forma en la que está estructurada es la que determina sus propiedades físicas y químicas, la manera en la que puede reaccionar y, en ocasiones, las posibilidades de su utilización.

[2] Hay que aclarar que la química se ocupa de las propiedades de la llamada "materia ordinaria", es decir, la que se encuentra a temperaturas, presiones y gravedad moderadas (ver la sección PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS, página 19). En las estrellas, por ejemplo, donde las temperaturas son de millones de grados y la fuerza de gravedad es inmensa, la materia no se presenta en su forma ordinaria (átomos, moléculas, etcétera). En esas condiciones su comportamiento no se da a través de transformaciones químicas.

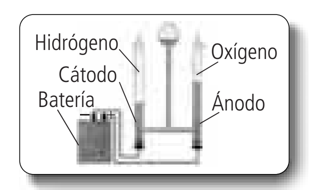


Figura 1.6
Cuando una muestra de agua se somete a electrólisis, se producen siempre ocho gramos de oxígeno por cada gramo de hidrógeno. La relación de volúmenes de ambos gases es siempre 2:1.



Figura 1.7
Dentro de un tomate pueden distinguirse a simple vista por lo menos tres fases, la de la pulpa, la de la piel y la de las semillas. Se trata de una mezcla heterogénea.

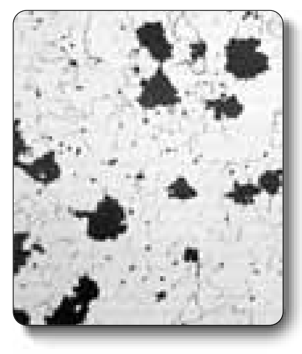


Figura 1.8
Fotografía al microscopio electrónico de una muestra de fundición de acero maleable. Pueden observarse los granos de hierro y las porciones de grafito. Lo que a simple vista parece una mezcla homogénea puede resultar finalmente una mezcla heterogénea.

Sustancias y mezclas

La materia puede clasificarse por su constitución química en sustancias y mezclas. Entre las primeras podemos identificar a los elementos y a los compuestos, según puedan descomponerse o no en sustancias más simples mediante métodos químicos, tema sobre el que profundizaremos en el capítulo 2.

> Una **sustancia** es una muestra de materia que no puede ser separada en otras mediante cambios físicos.

La composición química de una sustancia está suficientemente definida o es constante. Por ejemplo, cuando se descompone químicamente el agua siempre se obtienen ocho gramos de oxígeno por cada gramo de hidrógeno, no importa la procedencia ni el estado físico en que se encuentre el agua original. En el vidrio utilizado en las fibras ópticas, la composición también es constante, 44 gramos de silicio por cada 100 gramos de fibra.

Por su parte, una **mezcla** contiene dos o más sustancias. Cada sustancia de la mezcla mantiene su identidad química. Una de las características de las mezclas es que las sustancias que las forman se pueden separar mediante cambios físicos (ver la sección “MÉTODOS DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS” en la página 22). Contrario a lo que ocurre con las sustancias, la composición de las mezclas puede cambiar continuamente. Por ejemplo, alcohol y agua pueden mezclarse en cualquier proporción y pueden separarse gracias a una destilación (cambio físico).

En la tabla 1.1 se resumen las diferencias entre las mezclas y los compuestos puros.

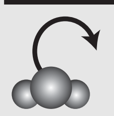
Dentro de las mezclas tenemos las homogéneas y las heterogéneas. En una **mezcla homogénea** las propiedades son las mismas en cualquier porción de la mezcla. Un ejemplo lo constituyen las **disoluciones**, como la que se forma cuando se disuelve azúcar en agua. En una **mezcla heterogénea**, los componentes individuales permanecen físicamente separados y, en ocasiones, se pueden ver como tales. Un ejemplo de ello es una ensalada, donde la lechuga, el tomate y el pepino se pueden identificar claramente.

Otro ejemplo de una mezcla heterogénea, mucho más sutil, es el caso de cierto tipo de aceros, en los que solamente mediante el microscopio puede observarse que están formados por dos sustancias diferentes: granos de hierro y partículas rugosas de grafito.

Las propiedades de los compuestos son distintas cuando éstos se encuentran puros o cuando forman una mezcla, debido a la presencia de impurezas. Prueba de ello está en el color de las gemas, como veremos más adelante, o en muestras de vidrio, con las que se pueden formar fibras ópticas cuando están en estado puro, o lentes con diversas propiedades en función de la adición de impurezas especiales.

Tabla 1.1
Características de las mezclas y de los compuestos.

Mezclas	Compuestos
Pueden separarse en sus componentes mediante cambios físicos	No pueden separarse en sus componentes por cambios físicos
Su composición puede variar de manera continua al agregar uno de sus componentes	Su composición es constante la mayoría de las veces.
Sus propiedades están ciertamente relacionadas con las de sus componentes	Sus propiedades no están relacionadas con las de los elementos que los constituyen químicamente



TE TOCA A TI:
Sustancias y mezclas

A partir de tus conocimientos previos, indica si los siguientes materiales corresponden a un elemento, un compuesto puro o una mezcla:

a) Agua de mar
b) Un pedazo de oro
c) Vapor de agua
d) Madera
e) Ácido acético
f) Hierro
g) Gasolina
h) Pintura de aceite
i) Mercurio
j) Aire
k) Aceite para cocinar
l) Bicarbonato de sodio
m) Magnetita

PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

Las **propiedades** de una sustancia son sus cualidades características. Son las que permiten afirmar, con base en la observación, si estamos frente a una sustancia determinada u otra.

Un atributo básico de la materia es el de poseer **masa**. Ésta es una de sus propiedades más fundamentales. Sobre la superficie de la Tierra, la presencia de masa en un cuerpo se refleja en la atracción del planeta sobre él, de acuerdo con la Ley de Gravitación. Así, de la masa deriva entonces el concepto de **peso**.

Las propiedades pueden clasificarse en **extensivas e intensivas**. Las primeras dependen de la dimensión de la muestra (su masa o su volumen, por ejemplo) y las segundas no cambian en función del tamaño de la muestra (la densidad, entre muchas otras), es decir, son características de las sustancias y no de muestras particulares de ellas, por lo que les dedicaremos más atención.

Propiedades físicas intensivas

Las propiedades físicas más evidentes son las que se detectan con los sentidos. Por ejemplo, del aspecto visual de la sustancia surgen las siguientes:

- Estado de agregación (si es sólida, la forma de los cristales, etcétera)
- Color

El resto de los sentidos agrega otras propiedades:

- Olor
- Sabor
- Rugosidad
- Naturaleza quebradiza (estas dos últimas si la sustancia es sólida)

Las propiedades de este tipo no son afectadas sustancialmente por el tamaño de la muestra, siempre que ésta sea de magnitud razonable, por lo que son intensivas. Existen otras propiedades no tan simples que se pueden apreciar también con los sentidos, como:

- La maleabilidad (viabilidad con la que una sustancia puede transformarse en láminas delgadas mediante martilleo).

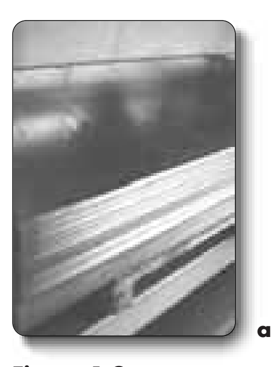




Figura 1.9
Los metales son dúctiles y maleables. **a)** Metal en placa y filamento, la sustancia más dura es el diamante, pues raya al resto. **b)** Diamante rayando vidrio.

- La ductilidad (facilidad para estirar un material en forma de hilo).
- La dureza (propiedad relativa a la capacidad de una sustancia de rayar otras).

Muchas otras propiedades pueden medirse con precisión y expresarse numéricamente. Incluimos a continuación algunas de ellas y te dejamos investigar algunas otras más. En relación con las unidades en las que se expresan los valores de estas propiedades, revisa la sección "HERRAMIENTA: Sistema Internacional de Unidades".

HERRAMIENTA:[3]

Sistema Internacional de Unidades

En este libro se utiliza el Sistema Internacional de Unidades. Todos los detalles necesarios del mismo se encuentran en el Apéndice 1.

En la descripción de las propiedades físicas se han utilizado para el volumen dos unidades diferentes: el litro (para el que usaremos el símbolo L) y el centímetro cúbico (cm^3). El litro no es una unidad recomendada por el Sistema Internacional de Unidades, pero en este libro la utilizaremos como equivalente al decímetro cúbico (dm^3). Recuerda que:

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$$
$$1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$
$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$$

Solubilidad

La masa máxima de sustancia sólida que se disuelve en 100 g de disolvente, a cierta temperatura.

Ejemplo: La solubilidad del cloruro de sodio en agua, a 25ºC es de 39.12 g.

Densidad

La masa de sustancia contenida en la unidad de volumen.

Ejemplo: La densidad del cloruro de sodio es de $\delta\rho = 2.163$ g/cm³ o 2.163 g/mL.



Figura 1.10
Aparato Fisher para determinar los puntos de fusión de los sólidos.

Punto de fusión

Temperatura a la que la sustancia líquida solidifica.

Ejemplo: A 101.325 kPa de presión, el agua funde a $T_f = 0$ºC.

Punto de ebullición normal

Temperatura a la que la sustancia líquida hierve, a presión normal de 1 atmósfera, o sea a 101.325 kPa.

Ejemplo: A 101.325 kPa de presión, el agua hierve a $T_b = 100$ºC.

[3] Las "HERRAMIENTAS" abordan el desarrollo de habilidades matemáticas, de nomenclatura, de lógica o de manejo de unidades, que no tienen que ver directamente con el contenido en cuestión, pero que son indispensables para la resolución de problemas.

Capacidad calorífica específica

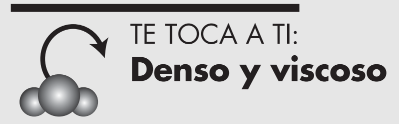
Cantidad de energía que hace elevar la temperatura de un gramo de sustancia en un grado centígrado. Siempre que se usa el término "específico" en el SI nos referimos a un gramo de sustancia.

Ejemplo: A 4ºC, la capacidad calorífica específica del agua líquida es $C_p = 4.184$ J/(g ºC).

Viscosidad

En dos capas de un fluido, una de las cuales se mueve y la otra no, la viscosidad (o, formalmente, el coeficiente de viscosidad cinemática) se refiere a la resistencia que opone la capa en reposo a la que está en movimiento. El coeficiente de viscosidad cinemática es la fuerza (en Newtons), por unidad de área (metros cuadrados), requerida para mantener una diferencia unitaria en la velocidad de las dos capas (un metro sobre segundo).

Ejemplo: La viscosidad para el N_2 gaseoso a 0 ºC es $\eta = 1.781 \times 10^{-5}$ kg/(m s).



TE TOCA A TI:
Denso y viscoso

El aceite y el agua son dos sustancias que no se mezclan. ¿Cuál de ellas es más densa? ¿Cuál es más viscosa?

Para determinar cual es más densa, recuerda que al ponerlas juntas, la más densa quedará en la parte inferior del recipiente, mientras que la menos densa quedará en la parte superior.

Para conocer cuál es más viscosa basta con ponértela entre dos dedos y frotarlos uno contra el otro. Aquella que presente más resistencia será más viscosa. Otra manera es medir el tiempo de caída de un balín en una columna con una altura dada de líquido. Las sustancias más viscosas tienen tiempos de caída mayores.



Figura 1.11 Viscosímetro de bola rodante.

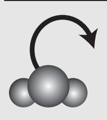
Averigua ¿por qué se utiliza el aceite como lubricante en los motores de los coches y no se utiliza el agua? ¿Qué es un aceite multigrado?

Propiedades químicas intensivas

Las propiedades químicas de las sustancias son las que se refieren a su comportamiento en las reacciones químicas.

Este tema se aborda con más profundidad en el capítulo 5. Basta por ahora dar algunos ejemplos simples:

- Los metales alcalinos tienen la propiedad de reaccionar violentamente con el agua produciendo hidróxidos.
- Los halogenuros de los metales alcalinos fundidos se descomponen por electrólisis.
- Los metales se combinan con el oxígeno para producir óxidos.
- Los hidrocarburos se queman en presencia de aire y producen dióxido de carbono y agua.



TE TOCA A TI:
Busca otras propiedades

Busca una definición de las siguientes propiedades y un ejemplo de su valor para una sustancia determinada a ciertas condiciones, dado en unidades del SI:

1. Tensión superficial
2. Momento dipolar
3. Coeficiente de conductividad térmica
4. Compresibilidad isotérmica

PROCESOS DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS

En la naturaleza, la gran mayoría de las sustancias se encuentran formando mezclas de muy diversos tipos. En multitud de casos hacemos uso de las sustancias que forman parte de una mezcla. Por ejemplo:

- Tomamos el principio activo de una medicina, que está mezclado con otros componentes y con el excipiente.
- En el hogar usamos limpiadores cuyos antisépticos están mezclados con detergentes y con agua, como vehículo.

No obstante, en muchas ocasiones es necesario, o sencillamente deseable, obtener por separado las sustancias componentes de una mezcla, o conocer la composición de dicha mezcla. A eso se dedica el **análisis químico**.

Los componentes de una mezcla pueden concentrarse o separarse de la misma mediante procesos de separación.

Un **proceso** es el que se lleva a cabo cuando se trata una mezcla para obtener ya sea cada uno de sus componentes, o mezclas más sencillas de algunos de éstos.

Filtración

Es el más sencillo de los métodos de separación. Se utiliza siempre que se desea separar un sólido de un líquido. A lo que en un laboratorio de química se llama filtrar, en la cocina se denomina colar; si en la cocina usamos un colador o un cedazo, en el laboratorio usamos un embudo con papel filtro.

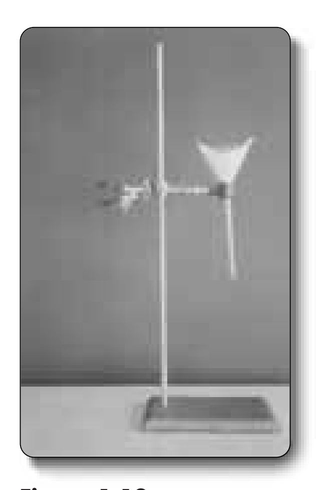


Figura 1.12
Embudo con papel filtro.

Destilación

Consiste en llevar una mezcla líquida a ebullición en un matraz de destilación. La mezcla puede estar compuesta únicamente por líquidos **miscibles** (que se disuelven por completo uno en otro) o puede contener también algún sólido disuelto. Cada uno de los líquidos en la mezcla conserva su tendencia a evaporarse y hierve al alcanzar la cercanía de su temperatura de ebullición. El vapor que se desprende al inicio está compuesto principalmente por el líquido con menor temperatura de ebullición (L_1). Este vapor se hace pasar por un refrigerante o condensador, y se colecta en un recipiente (ver figura 1.13). Mientras la temperatura se mantiene más o menos constante, el vapor está compuesto casi exclusivamente por L_1. Al haberse evaporado todo L_1, la temperatura se eleva, hasta alcanzar la

temperatura de ebullición del siguiente líquido, L_2, que podrá recolectarse en otro recipiente, y así sucesivamente. Los sólidos que hubiera en la mezcla, permanecerán en el matraz.

DESCÚBRELO TÚ:[4]

Contenido alcohólico en algunas bebidas

¿Qué porcentaje de alcohol se encuentra presente en las bebidas alcohólicas?

Los principales componentes que se encuentran en estas bebidas son el alcohol y el agua. Estos dos líquidos tienen diferentes puntos de ebullición: a nivel del mar el del alcohol (etanol) es 78.5ºC y el del agua, 100ºC. Esto permite utilizar el método de destilación para separar el alcohol en cada una de las mezclas de una manera bastante sencilla, ya que éste hierve antes que el agua. Para realizar una destilación, se necesita un equipo semejante al mostrado en la figura 1.13.

Material

- Cerveza, brandy, ron
- Matraz de bola con "t" de destilación
- Termómetro de vidrio
- Refrigerante con mangueras
- 2 soportes universales
- 2 pinzas de tres dedos con nuez
- Mechero
- 1 anillo de hierro
- Tela de alambre con asbesto
- Probeta recolectora

Procedimiento

Elige una bebida y coloca 30 mL en el matraz de bola. Inicia la destilación.

Vigila la temperatura del vapor generado, y asegúrate de que colectas únicamente el líquido que ebulle a 78.5ºC (menor si no estás al nivel del mar).

Para cada una de las bebidas, mide en una probeta el volumen de etanol obtenido en la destilación y calcula el porcentaje en volumen de alcohol contenido en cada una de ellas.

Guarda el etanol para un uso futuro.

Con esta información, realiza los cálculos necesarios para responder la pregunta inicial.

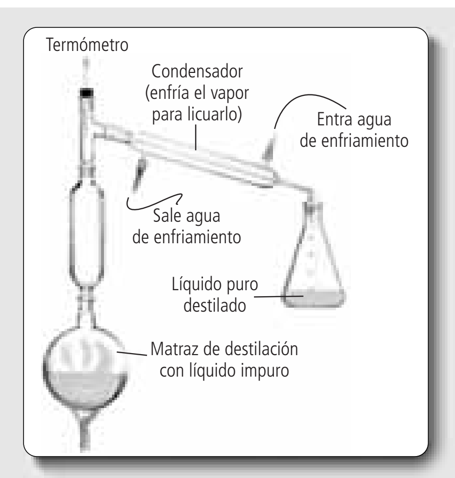


Figura 1.13
Equipo de destilación del laboratorio químico.

Cristalización

Este proceso se utiliza principalmente cuando se desea separar un sólido disuelto (**soluto**) en un disolvente. La solubilidad de un soluto en un disolvente tiene generalmente un límite, que se mide en unidades de masa de soluto por unidades de masa o volumen de disolvente a una temperatura dada. A este límite se le conoce como **saturación** y decimos que una disolución está saturada, si no acepta la solubilización de más soluto. Así por ejemplo, se sabe que la solubilidad del cloruro de sodio (NaCl) es de 39.12 g en 100 g de

[4] La sección "DESCÚBRELO TÚ" es una invitación a realizar trabajo experimental mediante la propuesta de una pregunta iniciadora a la cual hay que responder. La respuesta no se incluye, para que sea producto de la indagación práctica. En ocasiones, los materiales o procedimientos podrán ser modificados por ti, con la ayuda de tu profesor, en caso de no disponer exactamente de los que se mencionan aquí.

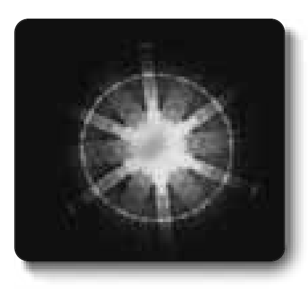


Figura 1.14
Efecto luminoso producido con cristales

agua, a 25ºC. Si el volumen de disolvente disminuye mientras la temperatura se mantiene constante, el soluto tenderá a **cristalizar.** Como generalmente la solubilidad de un soluto aumenta con la temperatura, una disminución en ella también favorece la cristalización del soluto.

Es posible que si se tienen dos o más solutos presentes en una disolución, al evaporar parcialmente el disolvente cristalice sólo uno de ellos, el menos soluble. Éste puede separarse por filtración, para luego seguir evaporando el disolvente hasta la cristalización de un segundo soluto, y así sucesivamente. A este proceso repetitivo, en el que logran separarse entre sí solutos de una disolución gracias a sus distintas solubilidades, se le llama **cristalización fraccionada**.



DESCÚBRELO TÚ:
Cristalización fraccionada

¿Cuál es más soluble en agua, el azúcar o la sal?

Tu sabes, por experiencia, que ambas sustancias son bastante solubles en agua, pero para conocer la respuesta a la pregunta, te sugerimos llevar a cabo el siguiente experimento, que puede realizarse aun en la cocina de tu casa.

Material
- Azúcar
- Sal
- Taza medidora
- Pocillo para calentar
- Estufa
- Filtros para café
- Vaso de vidrio
- Refrigerador

Procedimiento
Disuelve $\frac{1}{4}$ de taza de azúcar y $\frac{1}{4}$ de taza de sal en una taza de agua. Calienta y agita hasta que logres la disolución total de ambas. (Si observas que queda una muy pequeña cantidad de cristales sin disolverse, o alguna impureza, pasa la mezcla a través de un papel filtro para café).

Coloca ahora esta disolución en un vaso de vidrio (ten precaución para que el calor no rompa el vidrio) y cúbrela, para mantenerla libre de polvo. Déjala en reposo varios días en el refrigerador, durante los cuales podrás ir observando la aparición paulatina de cristales.

Al cabo de unos días, cuando ya no se aprecie el aumento en la cantidad de cristales formados, separa los cristales filtrando la mezcla con un filtro para café. En este caso, y *sólo en este caso* en el que las sustancias problema son conocidas e inofensivas, utiliza alguno de tus sentidos para identificar la naturaleza de los cristales.

¿Puedes ahora contestar la pregunta? ¿Requieres experimentar más?



Figura 1.15
Embudo de separación.

Extracción

El agua no es miscible en algunos líquidos, como el aceite, o en algunos disolventes orgánicos, como el cloroformo. Siempre que estos líquidos sean agitados con intención de mezclarlos, éstos vuelven a separarse en dos fases al quedar en reposo. Este fenómeno, unido a la mayor o menor solubilidad en agua de cierto tipo de solutos comparada con su solubilidad en otros disolventes orgánicos no miscibles en agua, constituye la base de un método de separación conocido como **extracción.**

Supongamos que tenemos una disolución acuosa en la que se hallan disueltos dos solutos, uno de los cuales, S_1, es soluble en cloroformo (o algún otro disolvente no miscible en agua) y el otro, S_2, no. Al añadir cloroformo sobre esta disolución acuosa y agitar, S_2 permanecerá en el agua, mientras que S_1 será **extraído**, al menos parcialmente, por el cloroformo. Este procedimiento se hace en un embudo de separación, como el que se muestra en la figura 1.15. Qué tanto S_2 permanecerá en el agua y qué tanto pasará al clorofor-

mo, dependerá de la particular afinidad que tenga S_2 por cada uno de estos dos disolventes. Por lo general, es necesario repetir el proceso varias veces, separando las dos fases y añadiendo de nuevo cloroformo puro a la disolución acuosa.



DESCÚBRELO TÚ:

Cafeína en una bebida de cola

Colaboración de Rosa María González Muradas.

¿Hay cafeína en la Coca-Cola®?

La cafeína es una sustancia orgánica cuya fórmula condensada es: $C_8H_{10}N_4O_2$ y cuya fórmula desarrollada es la de la figura 1.16.

Esta sustancia es soluble en agua. Sin embargo tiene más afinidad por algunos disolventes orgánicos, como el cloroformo, $CHCl_3$, que a su vez es casi inmiscible en agua. Se sabe también que forma cristales en forma de aguja y que tiene un punto de fusión de 238ºC.

Cafeína $C_8H_{10}N_4O_2$

Figura 1.16
Fórmula desarrollada de la cafeína.

Es posible entonces, mediante una **extracción**, separar la cafeína de una disolución acuosa, como puede ser una Coca-Cola o un café, utilizando cloroformo. Al evaporar el disolvente se obtendrá un sólido que podrás identificar por su forma cristalina y punto de fusión.

Material

- Embudo de separación
- Cloroformo
- Coca-Cola y/o café preparado
- Cápsula de porcelana
- Parrilla de calentamiento
- Campana de extracción

Procedimiento

Coloca 50 mL de Coca-Cola en un embudo de separación y agrega 50 mL de cloroformo. Agita 10 veces, abriendo la llave del embudo después de cada agitación (para liberar la presión generada por la agitación). Deja reposar hasta que haya una buena separación de las dos fases. Vacía en una cápsula de porcelana el cloroformo que contiene la cafeína extraída.

Destila el cloroformo de la disolución al baño María (guarda el destilado para hacer otro experimento) hasta que el sólido disuelto quede seco en el matraz. En todo caso, evapora a sequedad sobre una parrilla, dentro de una campana de extracción (los vapores de cloroformo son tóxicos).

Identifica el residuo sólido obtenido. ¿Cómo podrías saber que es cafeína?

Puedes realizar el experimento con café preparado y comparar los sólidos extraídos en ambos casos.

Cromatografía

Esta es una de las técnicas de separación que más ha evolucionado con la tecnología moderna. Los principios de la cromatografía se emplean para separar sólidos de sólidos (en disolución), líquidos de líquidos y gases de gases. La idea fundamental de la cromatografía es que los componentes de la mezcla que se desean separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es fija o estacionaria y la otra, la fase móvil, se desplaza a través de la primera. A este paso de la fase móvil a través de la estacionaria se le conoce como proceso de **elución**.

La raíz *chromos* (color) en la palabra cromatografía tiene razones puramente históricas. Parece sugerir que el color es lo que distingue a los componentes de la mezcla, y lo que los hace separables, pero el color no tiene nada que ver en ello.

La primera descripción detallada de una cromatografía se atribuye a Michael Tswett, un bioquímico ruso, quien aisló la clorofila de una mezcla de pigmentos vegetales, en



Figura 1.17
Columna cromatográfica. Según eluye la mezcla, se colocan varios recipientes para recibir a sus diferentes componentes.

1906. Colocó una pequeña muestra en la parte superior de una columna empacada con polvo de carbonato de calcio y enseguida eluyó la muestra con éter de petróleo (ver figura 1.17). A medida que la muestra iba descendiendo por la columna, se iba separando en distintas bandas que se desplazaban a velocidades diferentes. Las bandas tenían diversos colores, debido a la naturaleza de los pigmentos de la mezcla, de ahí el nombre dado al proceso, aun cuando los colores eran accidentales y nada tenían que ver con el principio del método.



DESCÚBRELO TÚ:
Colorantes en la gelatina
Colaboración de Rosa María González Muradas

¿Cuántos colorantes puedes identificar en un polvo para preparar gelatina?

Los colorantes utilizados en los alimentos están formados por moléculas orgánicas bastante complejas. Las diferencias en los colores de distintas sustancias son causadas por diferencias en la estructura molecular, que también hacen ligeramente distinta su solubilidad. Estas diferencias son las que nos permiten aplicar el método de la **cromatografía en columna** para separar una mezcla de este tipo de sustancias. Realizarás la separación en una microcolumna.

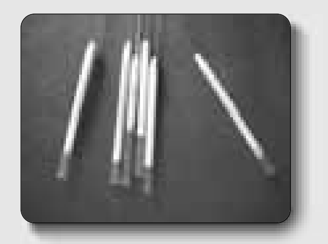


Figura 1.18
Microcolumnas de este experimento.

Material
- Polvo de gelatina de color fuerte (uva, frambuesa, etc.)
- Pipeta Pasteur
- Algodón
- Sílica-gel (para cromatografía en columna)
- Alcohol etílico
- Cloruro de sodio

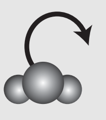
Procedimiento
Coloca una pequeña torunda de algodón en el fondo de una pipeta Pasteur (cuida que no penetre en el capilar). Rellena con sílica-gel hasta el tercio superior de la pipeta e introduce otra torunda de algodón.

Disuelve un poco de polvo de gelatina de sabor en una mezcla alcohol-agua en iguales proporciones de volumen y agita para disolver.

Agrega dos gotas de la disolución anterior dentro de la microcolumna.

Agrega 5 mL de disolución de cloruro de sodio al 1%.

¿Cuántos colorantes diferentes logras identificar?



TE TOCA A TI:
Otros procesos de separación

1. Consulta en libros de química otro tipo de procesos de separación diferentes a los enunciados. A continuación te damos algunas ideas:
   - Centrifugación
   - Separación isotópica
   - Destilación por arrastre de vapor
   - Electroforesis
   - Precipitación electrostática
2. Investiga de qué forma se realizan en la industria las operaciones de filtrado, destilación y extracción. Cita ejemplos de aplicación en algún proceso industrial específico.

DEL PASADO:[5]

Metales, elementos; gemas, mezclas

Hay varios metales “nativos”, como el oro, la plata o el platino, que existen en la naturaleza en forma elemental, es decir, como elementos más o menos puros. Otros metales se encuentran naturalmente en forma de minerales. En los minerales, los metales están combinados con otros elementos y forman compuestos. De los minerales se puede extraer el metal, pero para ello hay que hacer una serie de transformaciones químicas que dependen del mineral en cuestión.

La metalurgia es el estudio del comportamiento físico y químico de los elementos metálicos y sus mezclas (aleaciones). La metalurgia extractiva es el conjunto de disciplinas que se utilizan para extraer metales de sus yacimientos. También incluye su transformación posterior para que puedan ser utilizados con diferentes propósitos.

Hace quizá 6000 años comenzó la extracción del cobre, el primer metal obtenido en minas. Desde entonces, la obtención de los metales se convirtió en algo indispensable para la evolución de las distintas civilizaciones y se dejó atrás la Edad de Piedra. Durante siglos, la metalurgia fue un saber empírico relacionado, en muchos de sus aspectos, con rituales, magia y sobre todo con la alquimia, en Occidente. Desde la antigüedad más remota la metalurgia ha sido una de las actividades a la que el hombre ha dedicado grandes esfuerzos.

Los metales extraídos han tenido siempre distintas utilidades. Para los incas, el oro era una representación del Sol, su principal divinidad. El cobre, el bronce —aleación de cobre y estaño— y el hierro por ejemplo, se empleaban principalmente en la construcción de utensilios de defensa y caza, mientras que el oro y la plata para hacer adornos y joyas.

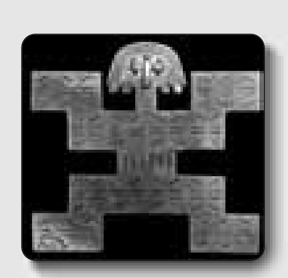


Figura 1.19 Figurilla de oro del Museo del Oro del Banco de la República, en Bogotá, Colombia.

La metalurgia avanzó notablemente en América Latina durante el período colonial. Uno de los propósitos de la metrópoli fue la extracción de metales preciosos, por lo que propició el conocimiento sobre estos temas y el asentamiento aquí del liderazgo mundial en diversas ramas de la mineralogía. En la Nueva España, gracias al ingenio de Bartolomé de Medina, se ideó el proceso de amalgamación en frío de la plata con mercurio, en 1555, el cual fue vuelto a descubrir en Austria por el barón De Born dos siglos más tarde. Muy diversos adelantos minero-metalúrgicos se dieron asimismo en el Reino del Perú. En 1792 se instaló en la Nueva España el Real Cuerpo de Minería, dirigido por Fausto de Elhúyar. Quizás don Fausto haya sido el primer profesor de química en Hispanoamérica.

Las piedras preciosas que coronan las piezas de oro y plata son las gemas, minerales de gran belleza, durabilidad y rareza. Su especial atractivo ha fascinado a todas las sociedades de todas las épocas, como lo ha hecho el brillo y el color del oro. Los pueblos primitivos les asociaron capacidades maravillosas, desde curativas hasta mágicas.

El uso de las piedras preciosas en joyería comenzó en las antiguas civilizaciones orientales. El Imperio Romano, relacionado comercial y bélicamente con el mundo oriental, se contagió de este gusto por las joyas y adoptó exageradamente su uso. El contacto de los reinos europeos con el mundo oriental durante Las Cruzadas, llevó a Europa multitud de gemas desconocidas hasta entonces. En América, el caudal de piezas del Museo del Oro, en Colombia o Perú, o el tesoro de Monte Albán o de Palenque, en México, son muestra del uso de las piedras preciosas y el oro en utensilios de adorno y rituales.

Las gemas tienen características particulares que las distinguen. Comparemos el zafiro, de color azul, con el rubí, de brillante color rojo. La composición química de ambos es el corundum: Al_2O_3 (óxido de aluminio). No se trata ahora de un elemento, sino de un compuesto formado por la combinación química de dos elementos. Cuando está puro, este compuesto es incoloro ¿por qué entonces una de las piedras preciosas



Figura 1.20 Cristal de roca.

[5] La sección “DEL PASADO” recoge un pasaje histórico sobre un tema o un personaje crucial en el desarrollo de la ciencia. La idea es que te percates de que la actividad científica es desarrollada por seres de carne y hueso, quizás un poco más incisivos y con más conocimientos y suerte que el resto de los mortales.



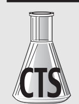
Figura 1.21
La esmeralda. Se trata del mineral llamado "berilo" (un aluminosilicato de berilio: $3BeO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$) en el que una pequeñísima fracción del aluminio está sustituida por cromo.

mencionadas es roja y la otra es azul? La diferencia se debe a impurezas de otros átomos metálicos. En el rubí, algunos iones aluminio, Al^{3+}, han sido reemplazados por cromo, Cr^{3+} (ion que se denomina "cromóforo", porque es el responsable del color), mientras que en el zafiro la impurezas son de titanio y hierro. Igualmente, el aguamarina y el jade toman su color por un mecanismo similar, pero el metal que provoca la impureza es el hierro, en la turquesa, y en la malaquita es el cobre. Todas estas gemas son sustancias impuras. La impureza es lo que les da la belleza, por lo que, en estos casos no resulta importante separar la mezcla que forma las gemas para obtener sustancias puras.

En la tabla 1.2 se presenta una serie de gemas, su fórmula química, su color y el cromóforo responsable de éste.

Tabla 1.2
Algunas gemas.

Gema	Fórmula	Color	Cromóforo
Granate	$(Mg, Fe[III])_2Al_2(SiO_4)_3$	Rojo	Fe^{2+}
Amatista	SiO_2	Violeta	Fe^{3+}/Fe^{4+} (IV)
Aguamarina	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Azul	Fe^{2+}/Fe^{3+}
Diamante	C	Claro	Ninguno
Esmeralda	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Verde	Cr^{3+}
Alejandrina	Al_2BeO_4	Rojo/verde	Cr^{3+}
Rubí	Al_2O_3	Rojo	Cr^{3+}
Crisolita	$(Mg, Fe[II])_2SiO_4$	Amarillo/naranja	Fe^{2+}
Zafiro	Al_2O_3	Azul	Fe^{2+}/Ti^{4+} (IV)
Ópalo	$SiO_2{\bullet}H_2O$	Opalescente	Ninguno
Topacio	$Al_2SiO_4(OH, F)$	Incoloro	Ninguno
Turquesa	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8{\bullet}4H_2O$	Azul	Cu^{2+}



CTS[6] Industrial:
Destilación del petróleo

El petróleo es una mezcla en la que coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa. La mayor parte de sus componentes son hidrocarburos (nombre que se da a los compuestos que solamente presentan carbono e hidrógeno), aunque contiene también compuestos con otros elementos adicionales, como nitrógeno, azufre, oxígeno o metales. A través de procesos de transformación industrial se obtienen de él productos de alto valor, como combustibles, lubricantes, ceras, disolventes y derivados petroquímicos.

El proceso de formación del petróleo

El petróleo es el producto de descomposición de la materia orgánica proveniente de plantas y animales, acumulada en cuencas marinas y lacustres, y sometida a procesos geoquímicos durante cientos de millones de años. La sedimentación y el enterramiento propiciaron poco a poco la formación de un ambiente rocoso. En los poros microscópicos de esta roca sedimentaria, la

[6] Este libro utilizará frecuentemente la sección "Ciencia–Tecnología–Sociedad" (CTS). Su pretensión es mostrar la utilidad de los aspectos científicos y tecnológicos para el desarrollo social. Su contenido variará, para incluir temas de la química y la tecnología en el hogar, la industria, el cuidado ambiental, la salud y los nuevos materiales, entre otros.

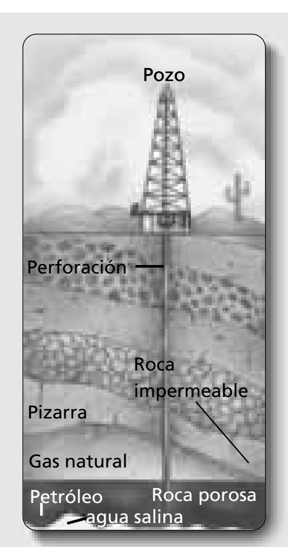


Figura 1.22
Esquema de un entrampamiento de petróleo. En cada pozo es diferente la proporción de gas natural y de petróleo crudo.

descomposición formó hidrocarburos gaseosos y ello propició una gran elevación de la presión.

Las formaciones geológicas en las que existe petróleo son entrampamientos (ver figura 1.22) con los siguientes dos elementos:

a) Una roca almacenadora, con petróleo dentro de sus poros. En la parte superior se encuentra el **gas natural** (petróleo gaseoso) y debajo el llamado **petróleo crudo** (petróleo líquido).

b) Una fractura geológica, un domo salino o una roca impermeable a su alrededor, que evita que el petróleo fluya hacia la superficie o hacia los lados.

Basta hacer una perforación (pozo, ver figura 1.23) para que la alta presión del entrampamiento lleve al petróleo crudo y al gas natural hacia la superficie. Por supuesto, la profundidad y la naturaleza geológica de las capas que haya que perforar hace más o menos costosa y factible la construcción del pozo.

Llega un momento en que el petróleo empieza a dejar de fluir hacia la superficie, lo cual no quiere decir que el pozo se haya agotado, ya que la roca sigue empapada del fluido, sino que la presión ha disminuido. Lo que procede entonces es iniciar la recuperación secundaria del crudo, que consiste de la inyección profunda de agua (la densidad del petróleo es menor y flota en aquélla), o bien la recuperación mejorada, mediante la inyección de vapor, gases, surfactantes, polímeros, entre otros procesos que están actualmente a prueba.



Figura 1.23
Pozo de petróleo en Venezuela.

Finalmente, el pozo se agota, tarde o temprano. Se estima que las reservas mundiales de petróleo durarán todavía unas cuantas décadas, de tal forma que antes de concluir el siglo XXI seguramente la humanidad tendrá que enfrentarse a un mundo sin este recurso.

Importancia económica del petróleo

El petróleo es la fuente más importante de la energía mundial. En 1995 se produjeron 3.81×10^{17} J de energía en todo el mundo, de los cuales 1.5×10^{17} J procedieron del petróleo crudo (39.2%) y 0.82×10^{17} J del gas natural (21.5%), es decir, 60.7% de la energía mundial proviene actualmente del petróleo.

Es notablemente diferente la distribución de países con mayor producción y con mayor consumo del petróleo (ver tabla 1.3). Este punto de la comercialización del crudo adquiere entonces una importancia estratégica capital para las relaciones entre el primero y el tercer mundos.

Tabla 1.3
Los 12 primeros países productores de petróleo crudo en el mundo en 2003. Los datos son en millones de barriles diarios (MMBPD). Un barril de petróleo son 159 L.

País	Producción diaria promedio 2003 (MMBPD)
Antigua Unión Soviética	10.31
Arabia Saudita	8.48
Estados Unidos	7.88
México	3.79
Irán	3.78
China	3.41
Noruega	3.26
Canadá	3.00
Reino Unido	2.29
Emiratos Árabes Unidos	2.29
Nigeria	2.15
Venezuela	2.01
Resto del mundo	26.56
TOTAL	**79.210**

En 2003, América Latina contribuyó a la producción mundial con 9.17 millones de barriles diarios, que correspondió a 12.3% del total. Entre los países de la región destacan México (3.79 MMBPD), Venezuela (2.01) y Brasil (1.77). En un segundo plano están Argentina (0.78), Colombia (0.55) y Ecuador (0.43).

Destilación del gas natural

La figura 1.24 presenta las temperaturas de fusión y ebullición de los hidrocarburos gaseosos y líquidos de uno a 16 átomos de carbono. Podemos ver que el más ligero, llamado metano, permanece como líquido sólo

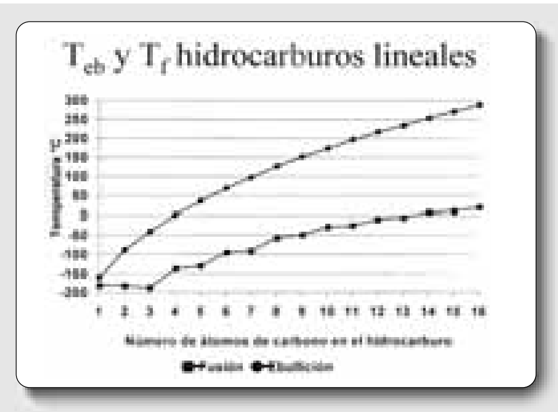


Figura 1.24
Intervalo de temperaturas a las que los hidrocarburos saturados permanecen en estado líquido, a presión atmosférica normal. La curva inferior corresponde a la temperatura de fusión y la de ebullición está en la superior.

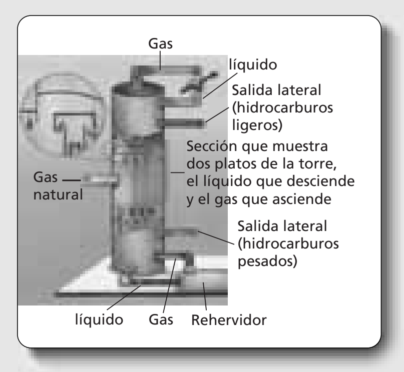


Figura 1.25
Torre desmetanizadora. El gas natural se alimenta como líquido a la mitad de la torre. El vapor del domo es licuado en un condensador y vuelto a alimentar. El líquido del fondo se evapora en un rehervidor. En la parte superior izquierda se observa el detalle del paso de líquido y vapor en un plato de la torre desmetanizadora.

en un pequeño intervalo de 20º, entre −182ºC, que es su temperatura de fusión, y −162ºC, la de ebullición. Entre tanto, el hidrocarburo de 16 átomos de carbono es un líquido entre 18ºC y 287ºC. Es precisamente la diferencia en las temperaturas de ebullición la que puede aprovecharse para separarlos mediante destilación.

La instalación industrial que aprovecha las diferentes temperaturas de ebullición de los hidrocarburos más ligeros (de uno a cuatro átomos de carbono) para separarlos se llama planta criogénica. Lleva ese nombre debido a las bajas temperaturas necesarias para mantener líquido al gas natural y proceder a su destilación.

Criogenia: la producción de bajas temperaturas o el estudio de los fenómenos a baja temperatura.

En efecto, el gas natural que sale del pozo petrolero se condensa mediante refrigeración y se alimenta como líquido a la serie de torres de destilación industrial del proceso criogénico. En cada una de las torres (ver figura 1.25) se alimenta calor al líquido de los fondos de la torre en un rehervidor, lo que lo convierte en vapor que sube debido a su baja densidad. A la vez, en el condensador se elimina calor del vapor del domo de la torre, lo que lo licua y lo hace descender al reinyectarlo a la torre.

De esta manera, a lo largo de la torre existe un líquido descendente y un vapor ascendente que se ponen en contacto íntimo en sus "platos". La muestra el detalle de un plato, en que el vapor penetra por debajo y burbujea en el líquido que desciende del plato superior, mantenido allí por la altura de un vertedero. En un plato, el vapor que sale hacia arriba es más rico en los componentes más volátiles de la mezcla, mientras que el líquido que desciende al plato inferior está enriquecido en los componentes pesados. Ésta es la razón de que la temperatura en cada plato de la torre sea ligeramente diferente a la del anterior: los platos más altos tienen una temperatura menor que los más bajos. La acción del conjunto de platos, que pueden ser de unos pocos a una centena, es concentrar en los domos el componente más volátil, en este caso el metano.

El resultado final obtenido en la torre desmetanizadora es un condensado en lo alto del domo constituido casi únicamente por metano y un líquido del fondo que es una mezcla del resto de los hidrocarburos. Ésta alimenta entonces a la segunda torre (ver figura 1.26) que separará el segundo hidrocarburo y así, sucesivamente cada uno de los componentes esenciales del gas natural.

Más adelante en este libro quedará claro cómo estas sustancias gaseosas son el cimiento de la industria petroquímica actual.



Figura 1.26
Planta criogénica.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Indica si los siguientes procesos te parecen cambios físicos o cambios químicos, es decir, sugiere si se forma en ellos, o no, una nueva sustancia y si desaparecen las sustancias originales. Discute con tus compañeros y con tu profesor. Por cierto, no te preocupes si aparecen discrepancias graves al respecto.
   a) Deformación de un plástico moldeable.
   b) Ennegrecimiento de un cristal líquido por el paso de la corriente.
   c) Mantequilla que se enrancia.
   d) Incandescencia del alambre de tungsteno de un foco.
   e) Hidratación de una sal anhidra.
   f) Imanación de un pedazo de hierro por el contacto con un imán.
   g) Calentamiento del agua para bañarse.
   h) Horneado de un pastel.
   i) Corrosión de la varilla en un edificio.
   j) Preparación de un té.
   k) Cocción de un huevo.
   l) Luxación de un hueso.
   m) Floración de una planta.
   n) Combustión del alcohol.
   o) Un golpe de raqueta sobre una pelota.
   p) Refinación de la gasolina.
   q) Secado de una pintura aplicada sobre la pared.
   r) Verter agua de una jarra sobre un vaso.
   s) Combustión de una vela.
   t) Engrapado de una hoja de papel.
   u) Quitar una mancha con un líquido orgánico.
   v) Sufrir una quemadura de la piel al asolearse.
2. Clasifica las siguientes propiedades como físicas o químicas:
   a) Inflamabilidad
   b) Densidad
   c) Volatilidad
   d) Tendencia a la corrosión
   e) Temperatura de rocío
   f) Tendencia a la oxidación
3. Clasifica las siguientes como sustancias puras o como mezclas:
   a) Tinta de tu pluma
   b) Café en una taza
   c) Cubo de azúcar
   d) Pedazo de cal
   e) Yeso
   f) Latón
   g) Anillo de plata
   h) Bolsa de polietileno
   i) Bolsa llena de detergente comercial
4. Indica si las siguientes propiedades son intensivas o extensivas:
   a) El color azul del sulfato de cobre hidratado sólido
   b) La masa de un pedazo de acero
   c) El importe de la gasolina cuando llevas un auto a la gasolinera
   d) La temperatura de fusión del tungsteno de los focos
   e) El color amarillo de la luz de sodio
   f) El volumen que ocupa un gramo de cierta margarina
   g) La energía química almacenada en un gramo de cierto petróleo
   h) El volumen de hielo en diferentes muestras
5. El *Journal of Chemical Education* es la revista más prestigiada en educación de la química. Consulta alguno de los siguientes artículos para realizar un experimento de cromatografía, sea

en columna o en papel, con la ayuda de tu profesor (los artículos están ordenados del más reciente al más antiguo y al final de cada uno se incluyen tres números, que corresponden al año de aparición, volumen de la revista y página inicial):

a) Anwar, Jamil; Nagra, Saeed Ahmad; Nagi, Mehnaz “Thin-Layer Chromatography: Four Simple Activities for Undergraduate Students”. 1996 73 977.

b) Rowe, H. Alan. “An Inexpensive Gel-filtration Chromatography Experiment: A simple biochemical laboratory exercise for high school and undergraduate students who make their own column and apply simple detection techniques”. 1993 70 415

c) Reynolds, Ronald C.; O’Dell, C. Allen. “A thin-layer and column chromatography experiment adapted for use in secondary schools: A quick, safe, colorful, convenient introduction to two basic techniques”. 1992 69 989.

d) Wigman, Larry S.; Kelsch, Catherine T. “Separation science and chromatography: A colorful introduction”. 1992 69 991.

e) Wyler, Hugo; Chevreux, Pierre. “Simple chromatography column”. 1977 55 270.

f) Lehky, Pavel. “Simple, inexpensive and reliable do-it-yourself chromatography columns”. 1978 54 227.

g) McCullough, Thomas; Lechtenberg, Andre. “A short, intensive experiment in paper chromatography”. 1970 47 141.

h) Stiles, D. A. “Experiments in paper chromatography”. 1970 47 688.

6. Sugiere un método para separar los componentes de las siguientes mezclas (discute tus propuestas con el profesor):

a) Mezcla de gis pulverizado y sal de mesa.

b) Disolución de azúcar en agua.

c) Disolución de sal en una mezcla de alcohol y agua.

d) Aceite esencial a partir de cortezas de limón.

7. Con la ayuda de una balanza y un termómetro, diseña un experimento mediante el cual puedas confirmar la solubilidad del cloruro de sodio en agua a 25ºC. Estima luego la solubilidad del azúcar o del bicarbonato de sodio en agua a la misma temperatura.

8. El yodo sólido es algo soluble en agua si se agrega además un poco de yoduro de potasio. Observa el color de la disolución acuosa de yodo. Agrega un poco de tetracloruro de carbono, agita, y ve qué sucede. Idea entonces un método para separar al yodo de una disolución acuosa. Al terminar, recupera el tetracloruro de carbono por medio de una destilación.

Para las preguntas 9 a 15, consulta el Apéndice 1.

9. Expresa las siguientes cantidades con prefijos del SI. La idea es que siempre resulte una cantidad con uno, dos o tres dígitos antes del punto decimal, seguida de una unidad con prefijo.

a) 524400 g

b) 0.000134 m

c) 0.000724 s

d) 0.0012 mol

e) 23345 K

f) 345250 kg

g) 101325 Pa

10. Elimina los prefijos del SI en las siguientes propiedades o cantidades y escríbelas en términos de unidades básicas, o derivadas, en notación científica exponencial.

a) Tiempo de vida media del uranio -238, $\tau_{\frac{1}{2}} = 142$ Ps.

b) Presión atmosférica al nivel del mar, $P = 0.1013$ MPa.

c) Energía necesaria para vaporizar un kilogramo de agua $E = 2257500$ J.

d) Coeficiente de expansión térmica del benceno, a presión atmosférica y 20ºC, $\alpha = 1.237$ $(\text{kK})^{-1}$.

11. Expresa las siguientes cantidades en la unidades indicadas:

a) 0.00217 s en μs

b) 0.008 MJ en mJ

c) 0.000000017 mg en ng

d) 131800 cm^3 en m^3

e) 7.96 m^2 en mm^2

12. A partir de la definición dada para la viscosidad, que involucra una fuerza por unidad de área y de intervalo de velocidad, deriva que las unidades de esta propiedad son kg/(m s).

13. En la siguiente ecuación, calcula las unidades de la constante de los gases, R; V es un volumen en metros cúbicos, P es la presión en pascales, n la cantidad de sustancia, en mol, y T la temperatura en Kelvin.

$$R = \frac{PV}{nT}$$

14. Busca en la biblioteca un manual o un libro de datos que tenga tablas de propiedades de las sustancias y recoge los siguientes datos expresados en las unidades del SI:

a) Densidad del osmio sólido
b) Temperatura de fusión del benceno
c) Temperatura de sublimación del CO_2 sólido
d) Capacidad calorífica del aluminio sólido
e) Viscosidad del tetracloruro de carbono, CCl_4
f) Tensión superficial del agua líquida
g) Solubilidad del carbonato de sodio en agua

15. Transforma las propiedades anteriores a las siguientes unidades (si no conoces alguna busca su significado):

a) g/cm^3
b) ºC
c) ºC
d) cal/(g ºC)
e) poise
f) $dina/cm^2$
g) kg de soluto por cada dm^3 de agua.

BIBLIOGRAFÍA

Glasstone, S., *Textbook of Physical Chemistry,* Macmillan, Nueva York, 2a edición, 1946.

McGlashan, M.L., *Physicochemical Quantities and Units,* Royal Institute of Chemistry, Londres, 1971.

Mortimer, R.G., *Physical Chemistry*, Benjamin, California, 1993.

Nassau, K., "The causes of color", *Sci. Am.* **243**[4], 106-123, 1980.

Pauling, L., *General Chemistry,* W.H. Freeman, San Francisco, 1947.

Pauling, L., *Química general*, Aguilar, Madrid, 1977.

"Producción mundial de petróleo" de tabla 3, tomada el 30 de junio de 2004 de: www.worldoil.com/INFOCENTER/STATISTICS_DETAIL.ASP?STAFILE=_WORLDOILPRODUCTION.

CAPÍTULO 2



Elementos, compuestos y periodicidad

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: **Alquimia: ¿un desperdicio de tiempo?**

Debajo de la primera columna de la mezquita de Córdoba en España se encuentra enterrado un rayo de Sol. Transcurridos 8000 años se convertirá en oro.

Esto, cuenta la leyenda, lo afirmó el alquimista árabe Averroes. ¿Será cierto? ¿Es posible enterrar un rayo de Sol? ¿Se puede convertir un rayo de Sol en oro? ¿Qué es ser un alquimista? Si un alquimista es aquella persona que practicaba la alquimia, entonces, ¿qué era la alquimia? ¿Qué herencia legó la alquimia a la química moderna?

La lectura del siguiente ensayo te dará elementos suficientes para apreciar de qué manera la humanidad avanzó durante el período Neolítico y la Edad Media en el conocimiento de los metales y los minerales, así como de los mitos que perduran alrededor del trabajo de los alquimistas, mezcla de ocultismo, astrología y magia con simbolismos religiosos, en busca de la divinidad y la perfección.



Figura 2.1 Mezquita de Córdoba en España.



Figura 2.2 El alquimista.



Figura 2.3
Horacio García Fernández
UNAM.

LA ALQUIMIA: MITO Y REALIDAD DE UNA FILOSOFÍA OCULTA

Por Horacio García Fernández

"Pero Diotima, ¿quiénes son los que filosofan, si no son ni los sabios ni los ignorantes?".

Platón, *El banquete*

Introducción: un testimonio de la Edad Media

La primera gran obra de la literatura británica es el poema *Cuentos de Canterbury* de Geoffrey Chaucer (1338?-1400). El autor tenía aproximadamente 50 años de edad, cuando en 1386 escribió esta serie de cuentos en verso, con la que nos transmitió una imagen muy clara de la sociedad de la que formaba parte. Unos cuentos pretenden divertir a sus lectores, cosa que logran aun con nosotros lectores de inicios del siglo XXI, pero otros tienen la intención de servir de estímulo a la reflexión de aquellos lectores ingleses de finales del siglo XIV, sus compatriotas, a fin de prevenirlos sobre la inconveniencia de dejarse llevar por sus ambiciones y pasiones. Uno de estos cuentos de sentido ético, probablemente el único creado originalmente por Chaucer, es el "Cuento del paje del canónigo" y su tema es precisamente la alquimia, pero la alquimia tal y como era percibida por la gente común y corriente de aquella época, por el público que, como Chaucer, *tenía noticia de su existencia, y quizá había leído sobre ella, pero no la practicaba.*

En el cuento mencionado escribe el autor refiriéndose a la alquimia:

> *Por lo que a mí atañe, ya no quiero saber nada de esta ciencia. Escuchad lo que de ella dicen* ***los auténticos alquimistas****.*
>
> *He aquí uno de los comentarios que hace Arnaldo de Vilanova en su tratado de* ***Rosarium filosoforum****, éstas son sus palabras: "La descomposición del mercurio no puede lograrse sin la ayuda de su hermano". Pero el primero que estableció este principio fue* ***Hermes Trismegistus****, el padre de la alquimia, cuando dijo: "El dragón no morirá a menos que su hermano muera con él". Por* ***dragón*** *da a entender el* ***mercurio*** *y por el* ***hermano****,* ***el azufre****; este último* ***proviene del Sol —el cual es oro—;*** *y el primero* ***de la Luna —que es plata****. Notad, además, la sabida exposición de Trismegistus: "Por esta razón, aconsejo a los hombres que,* ***a menos que conozcan los propósitos de los alquimistas y la terminología por ellos empleada,*** *no intenten adentrarse en los secretos de esta ciencia; de lo contrario son unos necios.* ***Este arte es ciertamente el mayor de los misterios"****.*

A continuación Chaucer transfiere a sus lectores lo que según él se encontraba en una obra que atribuye a Platón, con toda seguridad apócrifa, pero que interesa transcribir aquí porque nos muestra lo que el poeta inglés creía verdadero:

> *Hubo también el caso de aquél discípulo de Platón… que preguntó al maestro:*
> *—Os ruego me digáis el nombre de la piedra filosofal.*
> *—Es una piedra que la gente llama* ***Titán.***
> *—Y eso, ¿qué significa?*
> *—Lo mismo que* ***Magnesia. Digamos que es un líquido compuesto de los cuatro elementos.***

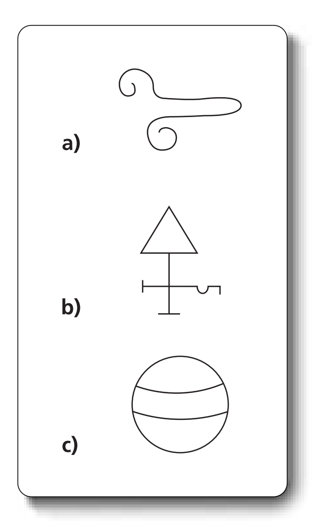


Figura 2.4
Símbolos alquímicos de algunos elementos. **a)** mercurio, **b)** azufre, **c)** sal.

—Mi querido maestro, os suplico me reveléis los principios básicos de este líquido.
—De ninguna manera —replicó Platón. Todos los alquimistas se obligaron bajo juramento a no revelar a nadie el secreto, ni aun guardarlo escrito en un papel. Tan celoso está Cristo del Secreto, que no quiere que sea conocido, excepto cuando a Él le place y entonces lo comunica a los hombres que Él juzga conveniente; a los demás, lo mantiene oculto. Esto es todo.

Y termina Chaucer:

Ya que Dios prohibe a los alquimistas descubrir el secreto, lo mejor que podemos hacer es olvidarnos de la piedra filosofal. Jamás prospera el que se enfrenta con Dios, aunque esté metido en la alquimia hasta el fin de sus días.

Lo que acabamos de transcribir, que se encuentra al final del cuento ya mencionado, nos remite a lo que Chaucer consideraba la verdadera alquimia, "arte" según creía él, transmitido por Dios a unos cuantos *elegidos* que asumían la obligación de mantenerlo en secreto.

Eso es exactamente lo que el hombre de la Edad Media creía que era la alquimia, lo que a su vez implicaba creer:

- Que su conocimiento procedía de la divinidad.
- Que ese conocimiento lo poseían sólo algunas personas, como el mencionado Arnaldo de Vilanova, elegido por aquélla y, por tanto, era locura pretender tener acceso a él sin *ser un elegido*, *un iniciado*.
- Que a ese conocimiento lo acompañaba una terminología específica, un lenguaje simbólico inaccesible a la persona común y corriente.

La alquimia fue una *filosofía oculta* asociada a la magia, desarrollada mientras ésta fue considerada como un hecho natural, como una potencia de la naturaleza, en aquellos siglos del medievo y el Renacimiento durante los cuales todos los humanos, desde los más pobres e ignorantes hasta los mas cultos y ricos, asumían que la creación del mundo había sido un extraordinario acto de magia del máximo mago, o demiurgo, que podía concebirse: Dios.

No todo lo que reluce es oro ni todos los que se decían alquimistas lo eran

El diálogo transcrito anteriormente, que Geoffrey Chaucer atribuye a Platón, no puede ser de él, es apócrifo como ya dijimos. La prueba de su falso origen es simple: Platón no pudo referirse a *los alquimistas* porque esta palabra, alquimia, es de origen árabe y surge en los siglos VI y VII, aproximadamente, 1200 años después de la muerte del filósofo ateniense.

Platón tampoco pudo hacer ninguna referencia a *Cristo*, quien apareció en la historia 500 años después de la muerte de aquél.

Pero el texto nos refleja algunas ideas importantes para entender qué fue la alquimia. En primer lugar observamos que Chaucer, en la parte final del cuento, nos remite *a lo que de la alquimia opinaban* los *"auténticos" alquimistas*. Si este autor habla de los "auténticos" es porque pensaba que había alquimistas *no auténticos* y de ahí la necesidad de separar o clasificar, distinguiendo entre unos y otros.

El hecho de que la mayoría de los que entonces se decían alquimistas no lo fueran *auténticamente* produjo que la imagen de la alquimia transmitida a nuestra época, fuera una imagen falsa, desvirtuada, deforme y *no auténtica*.

En efecto, lo que en los textos modernos de química se dice de los alquimistas se re-

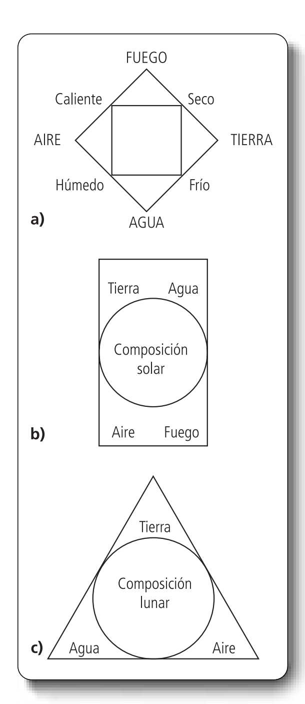


Figura 2.5
Los cuatro elementos aristotélicos fueron recogidos en la época de la alquimia mediante figuras geométricas. **a)** Figura de la obra *Calvis Sapientiae*, atribuida a Alfonso X de Castilla. Las otras dos figuras son de la obra *Practica; Th. Ch.* **b)** El oro, elemento solar, al ser perfecto se compone de una proporción igual de los cuatro elementos, **c)** la plata, que es la luna, no contiene el elemento fuego.

fiere por desgracia sólo a los *falsos alquimistas*, a los embaucadores y timadores que eran los que estaban en contacto, tanto con la burguesía medieval y renacentista, como con la gente del pueblo. Los otros, *los auténticos*, se aislaban de los demás para practicar su trabajo, un trabajo esencial y solitario de búsqueda de respuestas a sus angustias existenciales.

Lo primero que hay que entender de la alquimia, esa sí, *la auténtica*, y de los *verdaderos* alquimistas, es que no se trataba de una *profesión*, sino de una *actividad privada* realizada por personajes reconocidos públicamente por lo que hacían en ámbitos muy diferentes: un obispo, un papa, un abad, un médico famoso, un maestro de reconocido prestigio, un artista plástico, un metalurgista destacado, forman parte de la larga lista de personajes atraídos por la alquimia y los problemas filosóficos que planteaban en su marco teórico.

¿Cuáles eran estos problemas? ¿Cuál su origen? ¿Por qué se buscaban respuestas en el trabajo oculto del laboratorio? ¿De qué naturaleza fueron los frutos de esta búsqueda? ¿Por qué aunque muchas operaciones y procesos que desarrollaron los alquimistas son vistos hoy en los laboratorios y plantas industriales, es un error ver en el alquimista a un precursor del químico moderno? ¿Qué ideas de los alquimistas perduraron como tesis de los investigadores hasta el siglo XIX? ¿Qué conceptos básicos de la alquimia pudieran ser compartidos por los astrofísicos y universitarios de inicios del XXI?

Las corrientes de pensamiento que llevaron a la alquimia

Muchos y muy importantes descubrimientos fueron hechos durante el Neolítico, etapa prehistórica que fue causa y fuente de todas las mitologías y antecedente de todas las religiones. La cerámica, la agricultura y la herbolaria, la extracción y utilización de pigmentos tanto en telas como en paredes, la fusión de minerales, extracción de los metales y elaboración de vasijas, cinturones y aplicaciones metálicas en la ropa, la elaboración de telas y su pigmentación, de armas y corazas de bronce, la producción de cerveza y vino, la utilización intensa de la madera y el barro resecado o cocido para levantar construcciones, la construcción de embarcaciones, son todas empresas del Neolítico —impensables, por cierto, sin el dominio del fuego.

Es en este momento de la historia cuando surgen las primeras poblaciones sedentarias que dominan ya los ciclos de siembra y cosecha y que coexisten con grupos de nómadas, cazadores y recolectores, presentes aún en estos albores del siglo XXI, que es cuando surgen los primeros nombres relacionados con los metales.

"En el principio era el Verbo", dice el evangelio de San Juan; "y el Verbo era con Dios, y el Verbo era Dios", declaración que nos ubica en un hecho esencial: la palabra; el lenguaje, nos precede, *está ahí antes de que lleguemos a este mundo*.

Efectivamente, antes de nacer nuestros padres ya han decidido cual va a ser nuestro nombre y con él, mucho antes de aprender a hablar, estamos registrados, mediante el acta de nacimiento, en la sociedad de la que formamos parte. A través de la palabra, de los nombres, nos apropiamos de todos los elementos de la realidad que nos envuelve y de la que formamos parte, siendo así, a través del enriquecimiento de nuestro lenguaje, como añadimos a nuestra naturaleza biológica la que nos hace *humanos*, y nos diferenciamos de los demás animales.

"El hombre no *nace*; el hombre se *hace*", y esto es fundamentalmente cierto gracias al lenguaje. Nuestra animalidad o nuestra humanidad se relacionan irremediablemente con el enriquecimiento o pobreza de la estructura del lenguaje que conforma nuestro pensamiento y de la que nosotros mismos formamos parte. Es en esta función humanizadora del lenguaje que cobra importancia el hecho de haber dado nombre a los meteoritos en plena etapa del Neolítico.

Y es esta función del lenguaje, la que nos explica por qué para los alquimistas y los

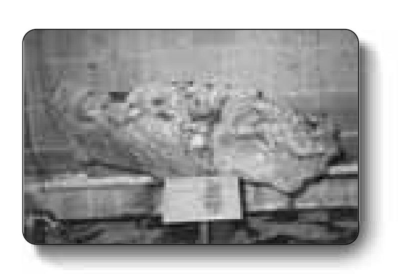
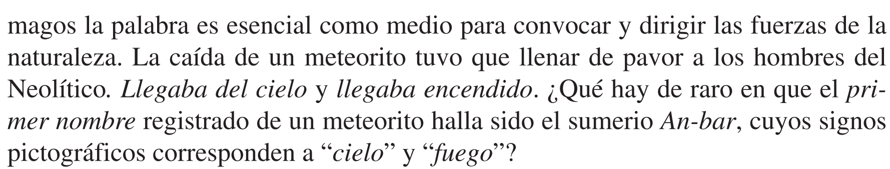


Figura 2.6
Meteorito.



magos la palabra es esencial como medio para convocar y dirigir las fuerzas de la naturaleza. La caída de un meteorito tuvo que llenar de pavor a los hombres del Neolítico. *Llegaba del cielo* y *llegaba encendido*. ¿Qué hay de raro en que el *primer nombre* registrado de un meteorito halla sido el sumerio *An-bar*, cuyos signos pictográficos corresponden a "*cielo*" y "*fuego*"?

Venía del cielo y llegaba encendido. "*Metal celeste*" o "*metal estrella*" son los primeros nombres *del hierro*, del hierro meteorítico, muy probablemente el primer metal con el que tuvo contacto el hombre.

En la búsqueda de piedras con las que elaborar los muchos artículos que definieron la Edad de Piedra, el hombre tropezó con piedras de colores, hoy diríamos *minerales*, que llamaron su atención y de la mano del descubrimiento de que al calentar las piezas elaboradas, ollas, platos, vasijas, se las hacía más resistentes, se llegó al calentamiento dentro de un espacio cerrado para evitar el enfriamiento provocado por el contacto con el aire.

Así crearon los *hornos* del alfarero, los que muy probablemente llevaron al descubrimiento de los metales contenidos en los minerales, que separados de estos fluían de ese horno.

El hombre dio un gran paso al relacionar los minerales con los metales extraídos. Al elaborar con ellos nuevos y más variados artículos de uso cotidiano y comercializarlos intensamente, se vivió una profunda revolución social, cultural, económica y política.

Para aquellos hombres los metales eran parte de una naturaleza a la vez mágica y divina, toda ella dotada *de vida*. ¿Por qué extrañarnos hoy, de las asociaciones hechas entonces entre *materia*, *vida* y *divinidad*?

Hoy sabemos que el oro, de color amarillo, es el más estable de los metales conocidos. Esa estabilidad, resistencia a la corrosión y su especial color, fueron cualidades rápidamente asociadas al Sol, una de las primera divinidades, y lo más importante, en diversas culturas. La eternidad divina parecía tener su mejor modelo en el oro. Como en otras, en el ámbito del Mediterráneo, el culto a la deidad solar fue equilibrado con el correspondiente culto a la deidad terrestre, ambas, como todo lo vivo, *dotadas de sexualidad*.

A las observaciones de los fenómenos naturales, impregnadas de terror de los hombres del Paleolítico y el Neolítico, se sumaron las correlaciones encontradas entre ellos: al relámpago y al ruido del trueno le seguía la lluvia o la tormenta; de la tierra humedecida surgían las plantas y los hongos, a la par que cambiaba su color pardo a verde y surgían primero las hojas, después las flores y finalmente los frutos.



Figura 2.7
La estrella alquímica de las siete puntas.

La ingestión, primero por curiosidad y después voluntaria, de los hongos, se vio acompañada del inevitable encuentro con los efectos alucinantes de algunos de ellos ¿Qué otra cosa podían pensar sino que el carácter divino del rayo y del trueno se había trasladado con la lluvia a la tierra y que la persona que ingería los hongos alucinógenos era poseída por la divinidad? ¿Y cómo sorprendernos de que a partir de esa experiencia surgiera la búsqueda voluntaria de la unión con esa divinidad a través de la ingestión de hongos? Así, a partir del descubrimiento azaroso de algunos efectos y de su interpretación surgió el rito mágico-religioso.

El rayo y el trueno fueron identificados como manifestaciones de dioses masculinos que a través de la lluvia fecundaban a la Tierra, madre de todos los animales y vegetales.

De manera semejante, el meteorito fue identificado como producto de una deidad masculina que con su concurso fecundaba a la madre Tierra.

Al descubrir diferentes metales, los famosos siete metales de la Antigüedad: oro, mercurio, plomo, plata, cobre, hierro y estaño; se creyó que en el seno de la tierra sufrían una transformación natural, en una especie de lo que hoy llamaríamos proceso embrionario, cuyo producto final, acabado y perfecto *era el oro*.

Desde las primeras culturas históricas de la cuenca mediterránea y Asia Menor, los mineros creían que al extraer un mineral para obtener más tarde un metal, interrumpían un ciclo natural y sagrado lo que implicaba asumir una gran responsabilidad ante la divinidad que les había permitido descubrir cómo hacerlo. Por eso el trabajo de los mineros y

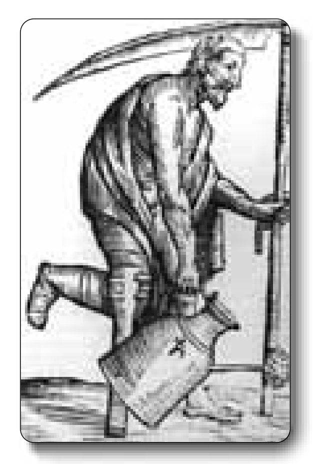


Figura 2.8
Representación alegórica del plomo, mediante un hombre lento y tullido, debido a la densidad del metal.

de los metalurgistas fue acompañado de ritos y conjuros con los que se quería atraer la benevolencia de los dioses o las potencias naturales derivadas hacia el resultado perfecto.

Desde la Antigüedad hasta el Renacimiento, la innovación mágica fue el medio secreto en el que los iniciados creían para lograr el concurso de la divinidad en el buen logro de sus propósitos. Léase al respecto el relato que hace Benvenuto Cellini en su autobiografía de los procesos de fusión y vertido del bronce para llegar a su "Perseo" (1536).

En esta corriente de pensamiento que arranca del Neolítico y llega a la Edad Moderna se encuentra la alquimia. Las mitologías la reflejan y la nutren, y la pugna entre religiones politeístas y monoteístas es más superficial de lo que parece. Finalmente, en todas se da la figura de un dios creador y único, unidad de la que se deriva la diversidad. De lo que es *único* y *primigenio* se deriva todo lo demás, *diverso*, otros dioses o semidioses, ángeles y demonios, seres y cosas. Al morir, lo diverso regresa a formar parte de la unidad original, del UNO.

En términos de energía y masa, los científicos actuales, con distinto fundamento, estarían de acuerdo con este planteamiento, aún cuando añadieran, como desenlace final, las consecuencias del Tercer Principio de la Termodinámica.

Los alquimistas lo expresaron con su principio "Todo es Uno, Uno es Todo", y lo representaron con un símbolo: una serpiente mordiéndose la cola, símbolo de que el final y derivado se une al principio y fuente, vuelve a él, símbolo al que llamaron "Ourobouros".

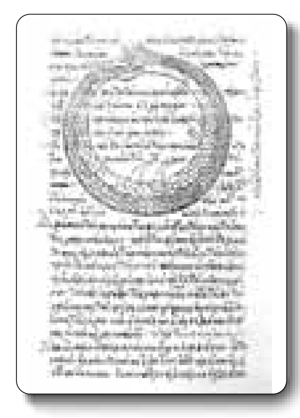


Figura 2.9
"Ourobouros".

Las culturas mediterráneas se influyeron mutuamente. Las más antiguas, sumeria, arcadia, fenicia, babilonia y egipcia, se relacionaron e intercambiaron influencias en Asia Menor. Egipto estuvo en contacto con Creta y Fenicia, y sus habitantes comerciaron y fundaron colonias en Grecia, Italia y la Península Ibérica.

La cultura griega se nutre de las otras culturas mediterráneas que la precedieron, y en su momento Grecia y el resto de lo que hoy es Europa estuvieron a un paso de ser sometidas y absorbidas por la cultura persa, conquistadora de Egipto y heredera de Babilonia, Asiria y Malta. El reflejo de las invasiones, primero de los griegos, que con Alejandro Magno llegan hasta la India, y después de los romanos que con Trojano dominan la mayor extensión de tierras y mares lograda hasta entonces en toda la historia, permite que las influencias fluyan ahora de Europa hacia el interior de Asia.

Este flujo y reflujo provoca el ir y venir de influencias religiosas, de costumbres, de hábitos, de artes y oficios, de productos de consumo, de creencias y aficiones y, finalmente de concepciones del mundo, de cosmovisiones y fundación de centros urbanos, pueblos y ciudades.

Alejandro Magno fundó mas de 30 centros de población a los que llamó Alejandría.

Una de ellas destacó tanto por su cultura y desarrollo urbano que en el presente es la única que se recuerda. Esta Alejandría fue la capital de Egipto cuando Cleopatra era su reina; en ella se había construido una de las maravillas del mundo antiguo, el famoso faro que guiaba a los navegantes hacia la seguridad de su puerto y en ella se encontraba la biblioteca-universidad más famosa de su tiempo, destruida y quemada por las tropas de Julio César al conquistar Egipto, en el siglo I a. de n.e.

Allí, en Alejandría, ciudad cosmopolita, nació la alquimia en el siglo I de n.e. y se desarrolló hasta el siglo VI.

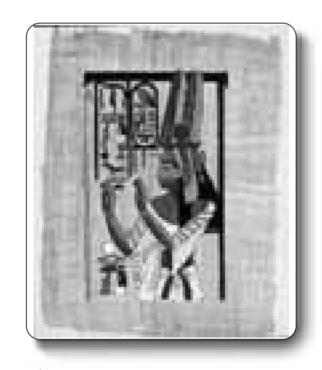


Figura 2.10
Papiros egipcios.

El nacimiento de la alquimia

Las influencias que le dieron origen se relacionan con su ubicación geográfica.

En primer lugar mencionamos esa corriente muy antigua de pensamiento místico originada en Asia Menor, Babilonia y Persia transportada a los pueblos mediterráneos, según la cual todo lo material vive y transporta la presencia de la divinidad, vive y se transforma, tratando, si es el ser humano el que lo intenta, de volver a ella e incorporársele después al morir. En ella se incorporan los estudios astrológicos de los babilonios y su

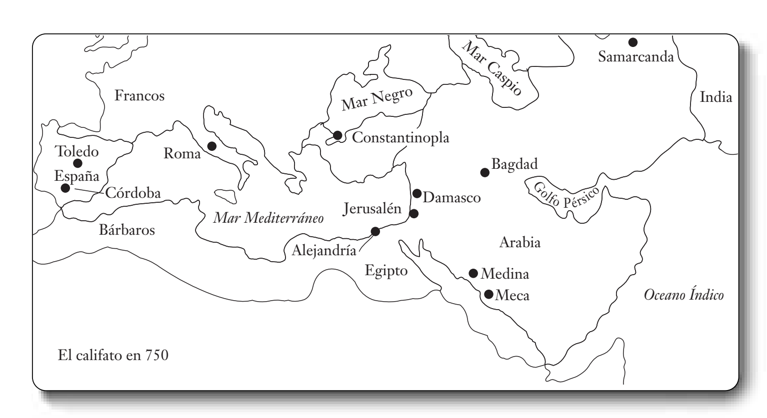


Figura 2.11
El califato árabe alrededor del año 750.

medida del tiempo, su concepto del año y su división en 12 meses.

En ese sentido la presencia del oro y de los otros metales, menos perfectos, no podían más que fortalecer la creencia de los filósofos y místicos de que el camino de perfección hacia la divinidad estaba ejemplificado por ese cambio natural de los metales, aparentemente a su vista.

Según creían, la naturaleza encerraba ese secreto; muchos se decidieron a buscarlo para usarlo en sus propias vidas.

Las experiencias de los sacerdotes egipcios tanto en la Casa o Templo de los Muertos, como en la Casa del Oro donde separaban este metal y lo aleaban con otros y donde se descubrió el bronce al que consideraron "otra clase de cobre"; la religión egipcia y el momento tan importante en que Amenofis IV decidió cambiar su nombre por el de Akenatón para impulsar la creencia en un solo dios, el Sol, para todos los mortales, constituyen otra fuente de influencias que llevaron la alquimia a Alejandría.

Finalmente, la cosmovisión y reflexiones del mundo griego, reflejo de ideas mestizas de occidente a oriente, impulsadas por Alejandro Magno, refundidas en Alejandría con el pensamiento babilónico, persa y egipcio, constituye la tercera corriente de influencias que reconocemos en la alquimia.

Estas corrientes de pensamiento, creencias, fe y experiencias secretas sujetas a la magia de los conjuros, para alcanzar los resultados deseados en la transformación de la materia, se reúnen en Alejandría en el siglo I de n.e. y constituyen el marco teórico y la justificación del grupo de personas que deciden dedicarse a la búsqueda del, para ellas, secreto natural de perfeccionamiento de la materia.

Hacia el siglo III de n.e., los alejandrinos han creado, sintetizando todas sus influencias, un extenso y complejo marco teórico, acreditado por ellos a un misterioso personaje al que llaman *Hermes Trismegisto*, Hermes *tres veces grande*, que *no es el dios griego Hermes*, ni mucho menos *su equivalente romano Mercurio*. Se trata del Hermes introducido en Egipto durante la ocupación persa, quienes llevan la figura del mago a ese país, pero del mago como intermediario de los dioses, del mago-sacerdote.



Figura 2.12
Laboratorio alquimista.

Pero no sólo han desarrollado un consistente y muy internacionalizado marco teórico; también han desarrollado técnicas y aparatos en sus estudios de interacción con los cambios de la materia. Convencidos de que las cosas y los seres son el producto de la unión variable de las cuatro sustancias fundamentales, llamadas *elementos* por Cicerón en el siglo I. a de n.e., y convencidos de que un elemento debe *morir*, perder *su forma*, para poder *renacer* con otra forma, como otro de los elementos, estos seguidores de las teorías de Hermes Trismegisto, se aislaron del público para allá, en esos lugares dotados de su equipo, libros, figuras, símbolos y animales simbólicos, proceder a sus estudios y búsquedas.

En uno de los textos atribuidos a ese personaje con cualidades del Hermes egipcio, de Toth y Anubis, al que llamaron Trismegisto, aparece al término *xerión* para referirse al secreto natural buscado, que implicaba a la par que un camino de perfeccionamiento, la garantía de la vida eterna, en forma de eterna juventud.

En este término, *xerión*, se encuentran reunidas por tanto las cualidades de la que después se llamaría *piedra filosofal*, y lo que se *llamaría elixir de la juventud*. Para los alquimistas medievales no eran dos secretos distintos, uno implicaba al otro. Son los escritos posteriores al siglo XVIII, los que trasladan este error a los pocos textos de química

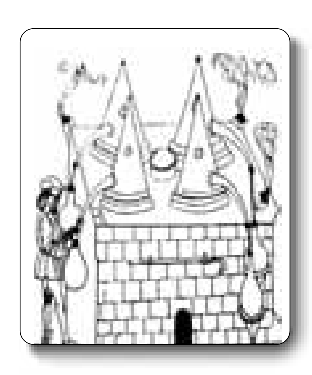


Figura 2.13
Figura medieval del horno de una destilería.

modernos en los que, en media página, se presenta a los alquimistas como los precursores, frecuentemente embaucadores, de los químicos de hoy.

Los seguidores de Hermes, sólo unos cuantos entre los alejandrinos, realizaban experimentos que hoy conocemos. La interacción con la materia cuando se ignoran sus propiedades implica un riesgo de accidente que puede variar de lo inofensivo a lo mortal.

Esto lo percibieron aquellos buscadores de la perfección para lograr su propio y personal retorno al Gran Todo. Y decidieron por una parte no comunicar públicamente sus descubrimientos y, por otra, *usar un lenguaje simbólico al escribirlos*.

Este carácter secreto del trabajo de aquellos *herméticos*, o seguidores de Hermes, llevó a extender el nombre de *hermético* a todo lo que tiene esa característica, trátese de grupos humanos, de conocimientos o de documentación.

A pesar de sus esfuerzos, el trabajo de los seguidores de Hermes y sus continuadores, los alquimistas, trascendió, aunque de lejos, a sus contemporáneos quienes tomaron al pie de la letra lo que era simbólico y, desde su ignorancia, pensaron que los alquimistas buscaban efectivamente llegar al oro y la plata a partir de metales más baratos, transformando así la realidad en mito, transmitido como tal hasta nuestros días.

Nicolás Flamel, alquimista francés del siglo XIV, nunca enterró la piedra filosofal al pie de una columna de la Catedral de Notre Dame, porque dicha piedra nunca fue un objeto físico, sí fue en cambio, como hemos dicho, un supuesto camino de perfección humana, de conducta y ética personales, cuyo descubrimiento, si se dio, fue un logro también personal de aquellos a quienes la tradición y el mito se los atribuyeron.

Ciertamente la química moderna le debe a la alquimia el descubrimiento y los nombres de la mayor parte de los procesos de laboratorio, así como sus principales procesos y aparatos que también podemos identificar en el equipo y aparatos de las plantas industriales. Pero los marcos teóricos y el trasfondo de ideas que los fundamentan son radicalmente diferentes, como lo son los objetivos y las fuentes de inspiración de sus acciones.

De herméticos a alquimistas y químicos

El ascenso del cristianismo fue áspero y sufrió de la formación de muchas y diversas interpretaciones del mensaje de Cristo y del Antiguo Testamento. Surgieron diferentes grupos, en ocasiones muy agresivos e intolerantes con todos los que no pensaban como ellos, y esta situación se resolvió sólo cuando el emperador romano Constantino decidió apoyar a uno de esos grupos declarándose su aliado político. Así nació la Iglesia católica, apostólica y romana en el Concilio de Nicea, año 325 de n.e.



Figura 2.14
La primera representación conocida de una balanza rodeada de un marco de vidrio.

Entre los disidentes destacan personajes como Arrio y Néstor, cabezas de los grupos llamados *arrianos* y *nestorianos*. Unos y otros tuvieron que desplazarse hacia los extremos del Imperio, teniendo gran éxito Arrio entre las tribus germánicas que invadieron en oleadas sucesivas la parte occidental del Imperio Romano hasta destruirlo, y ubicándose los nestorianos en lo que hoy es Siria, antigua Asiria.

Los nestorianos, muchos de ellos habitantes de ciudades como Alejandría, llevaban con ellos un tesoro: la tradición cultural de la antigüedad de la zona mediterránea.

Cuando los árabes, después de asumir la nueva religión predicada por Mahoma, asumen también extenderla por todo el mundo conocido dirigidos por los primeros jalifas, sus discípulos y en ocasiones parientes, se inicia la expansión del Islam.

Muy pronto llegan a Siria y allí tropiezan con los nestorianos que hablan el siríaco, idioma afín al árabe. Del siríaco al árabe, los conocimientos de la antigüedad y sus problemas filosóficos pasan fácilmente a los conquistadores que los absorben con avidez.

Cuando llegan a Alejandría ya saben de las tesis y búsquedas de los seguidores de Hermes; saben que su arte se relaciona con la palabra *chemia*, ciencia del misterio de los sacerdotes egipcios y probablemente antiguo nombre de Egipto, pues *chemia* es el nombre de los lodos del Nilo.

Los árabes utilizan su prefijo “al”, equivalente a “El” o “La” asociándolo al de *Chemia* y nace así el nombre árabe *Al-Quimia* con el que se designa el conjunto de conocimientos y acciones de los herméticos alejandrinos, que a partir de entonces serán llamados *alquimistas*.

Los árabes llevan la alquimia a Europa, a través de España y Sicilia, y desde ahí se traslada siempre como búsqueda oculta de unos cuantos al resto de Europa, donde se cultiva durante toda la Edad Media, el Renacimiento y parte del siglo XVII. De España llega a México en el siglo XVI, inspirando el trabajo de personajes tan reconocidos como Bartolomé de Medina.

Algunas tesis alquimistas resultan muy persistentes. La tesis del *flogisto* considerada por Emanuel Kant como la tesis del siglo (XVIII), tiene origen alquimista, considera que existía un “principio de la combustión”, al que *llamaba azufre*. George Sthal, entre 1697 y 1718, propuso una tesis semejante cambiando el término “azufre” por “flogisto”. Esta tesis perdura hasta finales del siglo XVIII, siendo superada a partir de los estudios de Lavoisier. Por otra parte, la división de la química en orgánica e inorgánica, apoyada por Berzelius en el siglo XIX, también es derivada de concepciones alquimistas. La idea del “soplo vital” que transmitía vida a todos los animales y plantas, haciendo de sus componentes unos componentes “especiales”, era una tesis de la alquimia.

La alquimia resultó fecunda en los aspectos mencionados, pero a medida que la teoría atómico-molecular de la estructura de la materia se fue imponiendo, a lo largo del siglo XIX, y en la medida que el angustioso “Dios no habla” de Pascal se impuso como tesis inspiradora de otro estilo de estudio de los fenómenos naturales, las tesis alquimistas y sus derivadas tesis teológicas fueron quedando atrás, para quedar incorporadas en el mito y la leyenda.

LA MATERIA SE TRANSFORMA: ELEMENTOS

A reserva de que en el capítulo 5 y los posteriores se haga una exploración más sistemática del cambio químico, nuestra experiencia cotidiana con la materia nos da la idea permanente de cambio o transformación. Por ejemplo, la materia cambia cuando:

- el agua líquida se evapora;
- un cerillo se enciende;
- una planta florece.

El primer cambio es de estado de agregación. Como se analizó en el capítulo 1, no se trata de uno de naturaleza muy radical, pues el vapor puede condensarse sobre una pared fría y obtener agua líquida de nuevo en pequeñas gotas de rocío.

La segunda transformación es más drástica, se trata de un cambio químico ciertamente irreversible. No concebimos que pueda darse la reacción inversa, que los gases de la combustión puedan formar el cerillo original.

El tercero es un cambio biológico, producto a su vez de decenas o cientos de transformaciones químicas profundas en una planta.

Elementos químicos

Entre todas las transformaciones químicas posibles hay unas que resultan de mucho interés: las que dan lugar a los elementos. Es decir, transformaciones que conducen a sustancias que ya no parecen estar constituidas por otras más simples, de aquí que se las llame **sustancias elementales o elementos**.

> Un **elemento químico** es aquella sustancia que no puede descomponerse en otras más simples mediante algún proceso químico común.[1]

Los elementos, si bien no pueden descomponerse, pueden reaccionar entre sí para formar compuestos.

> Un **compuesto** es una sustancia constituida por dos o más elementos químicos.

El hidrógeno y el oxígeno son elementos, porque por más que lo intentemos no pueden separarse químicamente en sustancias más simples. Entre tanto, el agua es un compuesto, porque su separación en hidrógeno y oxígeno se logra cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de ella (ver DESCÚBRELO TÚ: Los componentes del agua).

Todas las sustancias compuestas contienen dos o más elementos. El agua está formada por hidrógeno y oxígeno. La sacarosa o azúcar de mesa por carbono, hidrógeno y oxígeno. El bicarbonato de sodio que se utiliza en el polvo para hornear contiene sodio, hidrógeno, carbono y oxígeno. Al descomponer estos tres compuestos es posible obtener sus elementos constituyentes.

Cada elemento y cada compuesto tienen propiedades únicas que permiten clasificarlos e identificarlos. Además, las propiedades físicas y químicas de un compuesto son distintas a las de los elementos que los forman. El agua, un compuesto líquido a temperatura ambiente que es incoloro e insaboro, es distinta al hidrógeno y al oxígeno, los dos gases incoloros que la constituyen.



DESCÚBRELO TÚ:
Los componentes del agua

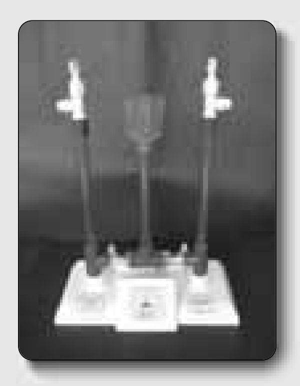


Figura 2.15
Aparato de Hoffman.

¿Por qué la fórmula del agua es H_2O?

Material
- Aparato de Hoffman (ver figura 2.15)
- 2 electrodos de platino o nicromel (normalmente incluidos en el aparato)
- 1 pila de 9V
- Sulfato de sodio
- Agua

Procedimiento
Agrega 2 g de sulfato de sodio y unas gotas de indicador al volumen de agua que se va a descomponer.

Arma el aparato de Hoffman como te indique tu profesor y conecta los electrodos a la pila.

Mide el volumen de cada uno de los gases que se generan.

Identifica cada uno de ellos introduciéndoles una pajilla encendida.

¿Qué relación existe entre el volumen de hidrógeno y el volumen de oxígeno generados?

¿Podrías asegurar entonces que la fórmula del agua es H_2O?

[1] Aquí la palabra “común” indica que no se consideran reacciones como el decaimiento radioactivo (y otras reacciones nucleares), las que veremos en capítulos posteriores de este texto.

Tabla 2.1
Tabla de elementos químicos de Antoine L. Lavoisier.

TABLA DE LAS SUSTANCIAS SIMPLES*		
	Nombres nuevos	**Nombres antiguos a que corresponden**
Sustancias simples que pertenecen a los tres reinos, y que pueden mirarse como elementos de los cuerpos	luz	luz
	calórico	calor principio del calor fluido ígneo fuego materia del fuego y del calor
	oxígeno	aire deflosticado aire empireal aire vital Base del aire vital
	azoeto	gas flogisticado mofeta base de la mofeta
	hidrógeno	gas inflamable base del gas inflamable
Sustancias simples no metálicas oxidables y acidificables	azufre	azufre
	fósforo	fósforo
	carbón	carbón puro
	radical muriático	desconocido
	radical fluórico	desconocido
	radical borácico	desconocido
Sustancias simples metálicas oxidables y acidificables	antimonio	antimonio
	plata	plata
	arsénico	arsénico
	bismuto	bismuto
	cobalto	cobalto
	cobre	cobre
	estaño	estaño
	hierro	hierro
	alabandina	alabandina
	mercurio	mercurio
	molibdeno	molibdeno
	nikel	nikel
	oro	oro
	platina	platina
	plomo	plomo
	vólfran	vólfran
	zink	zink
Sustancias simples terreas salificables	cal	tierra calcárea, cal
	magnesia	magnesia, base de la sal de Epson
	barita	barita, tierra pesada
	alúmina	arcilla, tierra del alumbre, base del alumbre
	sílica	tierra silícea, tierra vitrificable

*Tomada de Antoine Laurent Lavoisier, *Tratado elemental de química,* ed. facsímilar, UAM-Xochimilco, 1990.



Figura 2.16
El aluminio es el metal predilecto en la era moderna. Más de 11 millones de toneladas al año se utilizan para construir desde una lata de cerveza hasta un avión.

Algunos de los elementos se conocen desde los principios de la historia, debido a que se presentan en la naturaleza en forma libre y no como parte de compuestos. A este grupo pertenecen el oro, la plata, el cobre, el plomo y el azufre. Antoine L. Lavoisier fue el primero en hacer una lista de elementos químicos (ver tabla 2.1 de la página anterior), a los que llamó "sustancias simples". En virtud de que aún no se habían logrado descomponer, se sabe hoy que muchos de los supuestos elementos citados en realidad no lo son, sino que son compuestos (como la cal o la magnesia, por ejemplo). Otros no son ni lo uno ni lo otro (como la luz y el calórico).

Con el advenimiento de nuevas técnicas eléctricas (descubrimiento de la pila voltaica a comienzos del siglo XIX) se aislaron, entre otros elementos, el potasio y el sodio. En 1825 se descubre el aluminio (del alumbre), el tercer elemento más abundante y el metal más común de la Tierra.

Así, a finales del siglo XIX el número de sustancias elementales reconocidas había aumentado a 63 y a comienzos del siglo XX eran ya 82. El descubrimiento del renio (Re) en 1925 completó la lista de los 88 elementos naturales que pueden encontrarse en la Tierra.

Todo el mundo, desde una manzana hasta una televisión, procede de estas 88 variedades básicas de la materia. Esto quiere decir que absolutamente todo lo que te rodea está formado por la combinación de esos 88 elementos.

En la actualidad se conocen más de 110 elementos químicos. Los adicionales a los 88 naturales han sido obtenidos por los científicos de manera artificial, a través de reacciones nucleares.

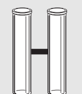
Berzelius, introduce hacia 1820 los símbolos de los elementos que conocemos hoy. Se trata de una o dos letras (la primera siempre mayúscula) que se derivan en ocasiones de sus nombres en griego, latín o de la propia lengua del descubridor.

Los símbolos químicos son un tipo de alfabeto científico. Al igual que las letras del alfabeto se utilizan para construir palabras, en este caso las fórmulas químicas representan ya sea a elementos o a compuestos.



Figura 2.17
No es fácil imaginárselo, pero el timbre del teléfono está formado por una colección de 42 elementos, donde se incluyen algunos exóticos como el vanadio (V), el paladio (Pd), el berilio (Be), el indio (In) y el molibdeno (Mo). Tampoco es fácil darse cuenta que en un día común utilizas compuestos de selenio (Se) que se encuentran en el champú, o de circonio (Zr) en el desodorante, o de flúor (F) en la pasta de dientes, o de yodo (I) en algunos desinfectantes. Todos éstos son elementos químicos.





HERRAMIENTA:
Los símbolos de los elementos

Es importante recordar o aprender los símbolos elementales más comúnmente utilizados en este libro, que son los siguientes:

Elemento	Símbolo	Elemento	Símbolo	Elemento	Símbolo
azufre	S	aluminio	Al	bromo	Br
carbono	C	calcio	Ca	cloro	Cl
fósforo	P	magnesio	Mg	flúor	F
hidrógeno	H	mercurio	Hg	plata	Ag
nitrógeno	N	silicio	Si	plomo	Pb



DESCÚBRELO TÚ:
¿Elemento o compuesto?

El azúcar de mesa, ¿es un elemento o un compuesto?

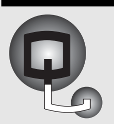
Material

- 2 g de azúcar
- Tubo de ensayo
- Pinza para tubo de ensayo
- Mechero

Procedimiento

Coloca el azúcar en un tubo de ensayo. Toma el tubo con las pinzas y caliéntalo con un mechero hasta que dejes de observar algún cambio. Anota todas tus observaciones. ¿Qué elementos reconoces? ¿Se desprende algún gas? Si es así, ¿de qué gas crees que se trata?

Entonces, el azúcar, ¿es un elemento o un compuesto?



QUÍMICA IBEROAMERICANA:[2]
Elementos descubiertos y producidos

En el siglo XVIII se conocían 31 elementos químicos. En 1782 un español, don Fausto de Elhúyar descubrió en el País Vasco, antes de trasladarse a la Nueva España a dirigir el Real Seminario de Minería, el elemento químico hoy llamado tungsteno, al que denominó wolframio. Por ello su símbolo es W.

Pero, de todos los elementos, ¿cuántos más se han descubierto en Iberoamérica?

La primera aportación local a la tabla de los elementos fue el platino, conocido por los indígenas sudamericanos y presentado al mundo científico en 1748. Salvo esta contribución prehispánica, el vanadio fue el primer elemento revelado en América. Fue descubierto en 1801, como resultado del estudio de un mineral de Zimapán, Hidalgo, por Andrés Manuel del Río, español afincado en México. Lo llamó eritronio pero en Europa lo convencieron de que lo había confundido con el cromo, lo que en realidad resultó falso.

Este elemento fue vuelto a descubrir en 1830 por el sueco Nils Gabriel Sefstrom y bautizado por él como vanadio, con símbolo V, en honor a Vanadis, diosa escandinava de la juventud y la belleza.

Hoy la producción de elementos, en Latinoamérica es una industria importante. En la tabla 2.2 vemos algunos ejemplos. Esperamos que no tengas dudas de los nombres a los que se refiere cada símbolo, si no es el caso, consulta el Apéndice 2.



Figura 2.18
Andrés Manuel del Río (1765-1849). Naturalista y químico nacido en Madrid, España, y muerto en México. Se trasladó a este país en 1794, al ser creado en 1792 el Real Seminario de Minería, adonde llegó con Fausto de Elhúyar, descubridor del wolframio o tungsteno, Francisco Antonio Bataller, Luis Linder y Federico Sonneschmidt. En 1801, en un mineral de Zimapán, Hidalgo, extrajo un nuevo elemento al que llamó eritronio y el que posteriormente recibió el nombre de vanadio. Daba sus clases con el libro de *Química* de Lavoisier, primero traducido al español en México que en España. Fue autor del libro *Elementos de oritognosia*. Fue nombrado en 1820 diputado a Cortes y defendió la independencia de México. Se quedó en este país al formarse como una nueva nación y continuó laborando como químico hasta su muerte.

[2] Esta sección recoge hechos y aportaciones a la química realizados en Iberoamérica.

Tabla 2.2

Principales países mineros de América Latina y el lugar que ocupan en la producción mundial de algunos elementos químicos. (*Fuente*: "U.S. Geological Survey", *Mineral Commodity Summaries* febrero de 1997).

Brasil	México	Perú	Chile	Bolivia	Argentina	Cuba	Venezuela	República Dominicana
Li 9°			Li 1°		Li 10°			
Be 3°								
		B 6°	B 4°	B 7°	B 3°			
C 5°	C 4°							
	N 8°							
F 6°	F 2°							
Na 10°	Na 7°							
Mg 8°								
Al 5°							Al 7°	
Si 8°								
	S 5°							
	Cl 7°							
Ca 6°	Ca 5°							
Cr 6°								
Mn 5°	Mn 9°							
Fe 7°								
						Co 6°		
Ni 9°						Ni 6°		Ni 7°
	Cu 8°	Cu 7°	Cu 1°					
	Zn 6°	Zn 4°						
	Sr 1°							
Nb 1°								
	Mo 6°	Mo 5°	Mo 2°					
		Rh 3°	Rh 2°					
	Ag 1°	Ag 2°						
	Cd 7°							
		Sn 2°		Sn 4°				
			I 2°					
	Ba 5°							
Ta 2°								
Au 7°								
	Hg 7°							
	Pb 6°	Pb 5°						
	Bi 2°	Bi 1°						

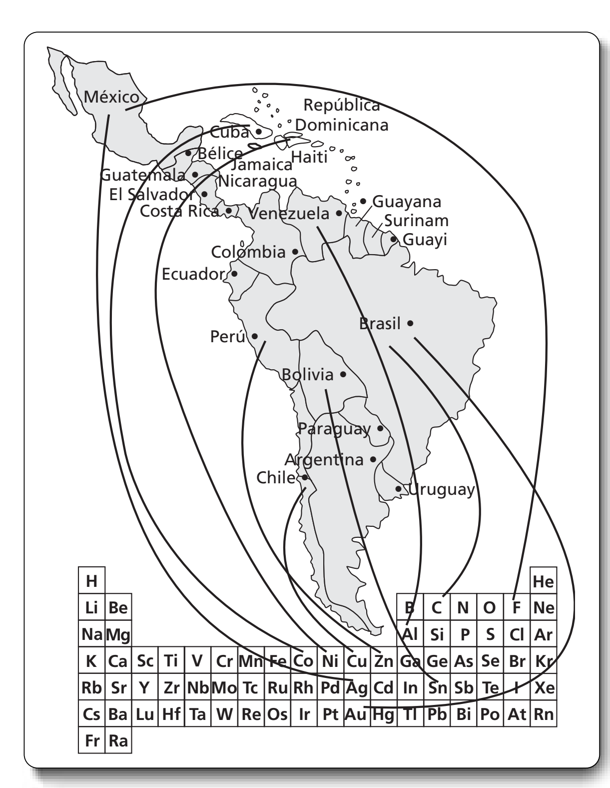


Figura 2.19
Mapa de la región latinoamericana y principales productores de elementos.

Análisis químico elemental

Un compuesto determinado está formado por los mismos elementos, y éstos siempre están presentes en las mismas proporciones en peso,[3] lo que se conoce como la **Ley de las Proporciones Constantes**.

Por ejemplo, el cloruro de sodio o sal común contiene dos elementos: cerca de 40% del peso es sodio y el 60% restante es cloro. Esto es independiente de la forma en la que se obtuvo dicha sal. Si es sal, tendrá siempre esa misma proporción en peso de sodio y de cloro.

Igualmente, el agua contiene siempre ocho gramos de oxígeno por cada gramo de hidrógeno (11.1% en peso de H y 88.9.% en peso de O), sin importar si se obtuvo de un río, de la lluvia o como destilado del agua de mar

$$\%H = 1 \text{ g H} / (1\text{g H} + 8 \text{ g O}) \times 100 = 11.1 \text{ \% H}$$

En la figura 2.20 se resume mucho de lo que hasta ahora hemos hablado de elementos, compuestos y mezclas.

El análisis químico elemental nos permite conocer la composición de los compuestos, es decir, no sólo la presencia de ciertos elementos en ellos sino la proporción en peso de cada uno. Actualmente existen aparatos automatizados que nos informan sobre la composición elemental de una muestra cualquiera de materia.

MATERIA
Mezclas heterogéneas — cambios físicos → Materia homogénea
Disoluciones — cambios físicos → Sustancias puras
Compuestos — cambios químicos → Elementos

Figura 2.20
Mapa conceptual de los tipos de materia.

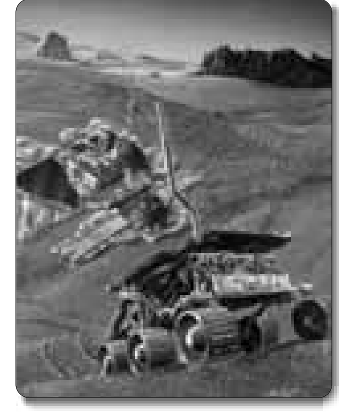


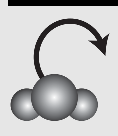
Figura 2.21
El *Mars Pathfinder* aterrizó sobre la superficie de Marte el 4 de julio de 1997. De su interior emergió un vehículo, el *Sojourner*, que tomó muestras de las rocas y suelo a su alrededor. La nave llevaba el equipamiento necesario para que, desde la Tierra, conociéramos la composición elemental de las rocas marcianas.

[3] Conviene desde este momento hacer una precisión de los conceptos masa y peso, pues no son lo mismo.

La masa depende de la cantidad de materia y se mide en kilogramos. Mientras tanto, el peso tiene que ver con la fuerza con la que la gravedad atrae a un objeto de cierta masa y se mide en unidades de fuerza, Newton.

Un cuento basta para que veas la diferencia: Un gordito fue a ver a una bruja para solicitarle que le hiciera perder peso. La bruja le concedió su deseo, al reducir a cero la atracción gravitatoria dentro de su casa. Al llegar allí, el gordito flotaba por el techo, como un globo inflado. Sin embargo, su apariencia era la misma. Perdió peso pero no masa, que es lo que quería.

Mientras estemos sobre la superficie terrestre, la fuerza de gravedad es prácticamente constante en cualquier punto. En esas condiciones, el cociente de las masas de dos objetos es exactamente el mismo que el cociente de sus pesos. En ese caso, una masa relativa es exactamente lo mismo que un peso relativo. Podemos usar los dos términos indistintamente. A lo largo de este capítulo hemos preferido el término “peso”, para desembocar más tarde en el concepto de “peso atómico”.



TE TOCA A TI:
Composición en peso

1. Cuenta el número de mujeres y de hombres que hay en tu salón. Supón que el peso de cada una de las mujeres es igual a 50 kg y el de cada uno de los hombres es de 70 kg. ¿Cuál es el porcentaje en peso de las mujeres en tu salón?
2. Dado el porcentaje en peso de las mujeres en otro salón y suponiendo los mismos pesos individuales de cada mujer y hombre del inciso anterior, ¿podrías saber cuál es la relación de hombres a mujeres en el otro salón? Deduce una fórmula matemática que te permita conocer este valor del cociente del número de hombres entre el número de mujeres en dicho salón.
3. Aplica tu ecuación para el siguiente caso: en el salón A el porcentaje en peso de mujeres es de 26.3% ¿Cuál es el cociente del número de hombres al número de mujeres?
4. Vuelve a aplicar tu fórmula para el salón B, que tiene 58.8% en peso de mujeres.
5. ¿No te parece que podrías estar cerca de poder escribir fórmulas para la composición de hombres y mujeres en cada salón? (*Nota:* Algo así como M_2H o MH_2).

Hace 200 años, ya se podían hacer análisis elementales de los compuestos para obtener su composición en porcentaje en peso. Esto se hizo con una balanza (de poca precisión) y mediante los procedimientos de análisis y síntesis químicos. Veamos cómo.

Ya sea que un compuesto se descomponga en sus elementos (A y B)

$$\text{Compuesto} \rightarrow A + B$$

o se sintetice a partir de ellos

$$A + B \rightarrow \text{Compuesto}$$

hay que obtener experimentalmente los pesos w_A y w_B para obtener el porcentaje en peso de cada elemento en ese compuesto. Las ecuaciones necesarias son:

$$\%A \text{ (en peso)} = \left[\frac{w_A}{w_A + w_B}\right] \times 100$$

$$\%B \text{ (en peso)} = \left[\frac{w_B}{w_A + w_B}\right] \times 100$$

En ocasiones resultaba difícil medir con exactitud los pesos de *A* y de *B*, dada la imprecisión de las balanzas antiguas y las múltiples fuentes de error en las determinaciones. Sin embargo, John Dalton contaba hacia 1800 con un buen número de datos bastante certeros del porcentaje en peso de los elementos en diversos compuestos.

Por ejemplo, Dalton conoció, entre otros, los análisis del “aire fijado” (hoy dióxido de carbono) y del “aire inflamable” (hoy monóxido de carbono) realizados por Antoine L. Lavoisier a fines del siglo XVIII (ver tabla 2.3).

Los datos de la tabla 2.3 permitían saber qué gas contenía una determinada muestra de cualquiera de los dos. Para ello había que analizarla y averiguar el porcentaje en peso de sus componentes. Con todo lo difícil que pueda ser esa determinación, si el análisis mostraba 28% de oxígeno y 72% de carbono, se podía asegurar que se trataba de “aire fijado”, por ejemplo.

Tabla 2.3
Análisis de Antoine L. Lavoisier

Sustancia	% peso de carbono	%peso de oxígeno	Relación del porcentaje en peso de oxígeno y el porcentaje en peso de carbono
Dióxido de carbono (aire fijado)*	28	72	72/28 = 2.57
Monóxido de carbono (aire inflamable)*	44	56	56/44 = 1.27

*Nombre que se les daba en aquella época.

Dalton se percató de que los cocientes de la última columna de la tabla eran aproximadamente uno el doble que el otro. Para explicarlo, lo primero que hizo fue suponer una muestra de cada gas con la misma cantidad de carbono y calcular la cantidad de oxígeno presente en ambas, mediante el uso de los porcentajes.

Supongamos que tenemos muestras de aire fijado y aire inflamable que contienen, cada una, 2 g de carbono. Esta cantidad representa el 28% de la cantidad total de aire fijado, y el 44% de la cantidad total del aire inflamable, respectivamente. Podemos calcular la masa total de cada muestra, con las siguientes operaciones sencillas:[4]

Aire fijado	Aire inflamable
2 g de C es a 28% como x es a 100%	2 g de C es a 44% como y es a 100%
$x = 7.14$ g de muestra total	$y = 4.54$ g de muestra total

Así, la muestra de aire fijado tiene un peso de 7.14 g, de los cuales 2 g son de carbono. Por lo tanto, tenemos:

$$7.14 \text{ g totales de muestra} - 2 \text{ g de C} = 5.14 \text{ g de oxígeno en el aire fijado}$$

Similarmente, con los datos del aire inflamable se puede realizar la misma operación, con lo cual se obtienen 2.54 g de oxígeno para el aire inflamable. Es evidente que 2.54 g es aproximadamente la mitad del oxígeno presente en el aire fijado (5.14 g). Dalton concluyó que el aire fijado tenía el doble de oxígeno que el aire inflamable.

Interpretó este hecho en términos de la existencia de unas supuestas partículas (**átomos**, fue la palabra griega que Dalton utilizó), o sea, que por cada partícula de carbono, el aire fijado tendría el doble número de partículas de oxígeno que el aire inflamable.

Así, si todas las partículas de carbono tuvieran el mismo peso, habría el mismo número de ellas en cada gramo, sea que el carbono proviniera de "aire fijado" o de "aire inflamable". Lo anterior se desprende de que el peso total (w) de oxígeno en cualquiera de las dos muestras es igual al peso (W) de una partícula de oxígeno multiplicada por el número (N) de partículas presentes:

$$w = NW \tag{2.1}$$

Una analogía puede ayudarte a entender a qué nos referimos. Supón que vas a comprar naranjas y que las naranjas son idénticas entre sí, es decir, que tienen el mismo peso.

[4] Por el momento haremos uso de "la regla de tres". En el capítulo cinco introduciremos un método más efectivo para resolver problemas de proporcionalidad directa.

Es evidente que el peso total de naranjas que compres dependerá exclusivamente del número de naranjas que elijas, y viceversa, un número de ellas determina perfectamente su peso total.

Dalton encontró que muchos otros compuestos presentaban la misma regularidad, a la que denominó

> **Ley de las Proporciones Múltiples:** los pesos del elemento X que se combinan con un cierto peso fijo del elemento Y para dar lugar a diferentes compuestos, siempre lo hacen en una relación simple de números enteros.

Con estas ideas, Dalton interpretó los resultados de los análisis químicos y concluyó que la relación porcentual en peso de los elementos en los dos gases era diferente porque tenían una distinta proporción de partículas de oxígeno con respecto a las de carbono.

LA HIPÓTESIS ATÓMICA

Figura 2.22
En el año 2004 llegaron otras tres naves a Marte. Primero arribó el *Beagle 2*, de la Comunidad Europea, y el 25 de enero de 2004 arribó también el *Spirit* (en la imagen): una plataforma inteligente que tomó fotos de la superficie marciana. A éste siguió el *Opportunity*, otra plataforma exploradora. Después de 90 días, se descubrió que sobre la superficie del Planeta Rojo alguna vez hubo agua líquida, y hoy también sabemos que quizás existieron microbios simples como los que dominaron la Tierra hace 3000 millones de años.

Nada en nuestra experiencia cotidiana nos indica la existencia real de partículas minúsculas en la materia. El alcance de nuestros sentidos no basta para decidir si la materia es continua o no.

Veamos un ejemplo. Podemos primero mirar la vastedad del mar, luego tomar un vaso del agua del océano, proceder a separar una gota del mismo y más tarde colgar una diminuta cantidad del líquido de la gota en la punta de un alfiler. Hasta allí llega nuestra percepción sensorial, un paso ulterior ya no nos permite ver la sustancia. Todas esas muestras de agua de mar, grandes y pequeñas, parecen contener un líquido homogéneo, con toda una serie de propiedades aparentemente iguales. ¿Por qué no pensar que este proceso de miniaturización puede no terminar nunca? ¿Siempre será posible separar una porción más pequeña de agua y otra y otra? ¿O no?

Para no tratar con un compuesto, como el agua, pensemos en el mismo experimento con un pedazo de alambre de cobre. Imagínate que hacemos divisiones sucesivas para tener pedazos cada vez más pequeños. Los pedazos parecen tener las mismas propiedades que el alambre de cobre original.

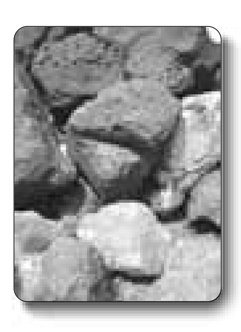




Figura 2.23
Toda la materia ordinaria está formada por átomos.

Si pudiéramos seguir con las particiones, ¿llegará un momento en que encontremos una partícula que, al dividirla, no conserve las propiedades del alambre original? ¿O siempre será posible continuar con ulteriores divisiones?

Gracias a la ciencia y la tecnología, hemos podido prolongar el alcance de nuestros sentidos con microscopios, sensores, detectores... Y, a esta altura del desarrollo humano, no queda ninguna duda de que llega un momento en que la continuidad de la materia termina estrepitosamente; hay un punto en el que, en efecto, se alcanza una muestra minúscula de materia que ya no podemos fragmentar sin que pierda las características químicas de la sustancia en cuestión.

> Esa partícula es un **átomo**, la partícula más pequeña del elemento que conserva las propiedades químicas del mismo.

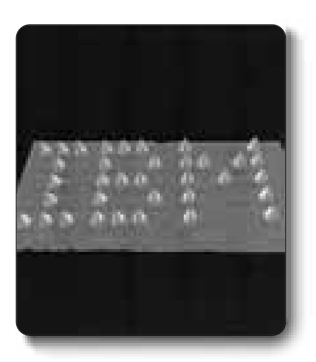


Figura 2.24
Fotografía de átomos al microscopio. Las letras IBM están formadas por 35 átomos de xenón colocados sobre una matriz de cobre.

Todos los materiales y sustancias que conocemos, están formados por unos cuantos tipos de partículas: los átomos.

En la actualidad existen técnicas que permiten medir las propiedades de los átomos, incluso tomarles fotografías difusas (ver figura 2.24). Aún así, antes de que se pudieran tomar estos acercamientos, los químicos hablaban con confianza de la existencia de los átomos, explicaban sus reacciones y predecían su comportamiento. La evidencia química de su existencia constituye una historia fascinante.

Antecedentes del modelo atómico de Dalton

La idea de la existencia de los átomos surgió con Demócrito de Abdera (siglo IV a. de n.e.) en la antigua Grecia. Sin embargo, las ideas de Demócrito no sirvieron para explicar los fenómenos químicos, puesto que no estaban basadas en evidencias experimentales. Simplemente, podríamos decir que Demócrito tuvo una corazonada que resultó ser acertada.

Tuvieron que transcurrir 21 siglos para que Robert Boyle, entre otros, propusiera que los gases estaban formados por pequeñas partículas, y luego llegar el siglo XIX para que Dalton reviviera los conceptos atómicos de Demócrito, aunque con importantes diferencias:

- Las ideas de Demócrito eran filosóficas, resultado de la reflexión, mientras que las de Dalton se basaban en la observación de las proporciones elementales en los compuestos. Es decir, Dalton explicó con su modelo todo un cúmulo de hechos.
- Demócrito no intentó describir las diferencias entre los distintos átomos, mientras que Dalton sí lo hizo, primordialmente, en función de su diferente peso. Al conocer la composición en peso de una sustancia, Dalton estuvo en la posibilidad de decir qué átomos y en qué proporción constituyen un compuesto.

Así, a partir de los datos de porcentajes de composición en peso de los elementos en muy diversas sustancias, John Dalton propuso, en 1803, que toda la materia está constituida por cierto tipo de partículas que se pueden distinguir por su peso: los átomos. El gran mérito de Dalton fue haber fundamentado su idea en que los átomos de cada elemento se pueden caracterizar por su peso (¡aunque él nunca pudo pesar un átomo aislado!).

Quizá la Ley de la Gravitación Universal de Newton haya sido una inspiración para Dalton.

$$F = \frac{Gm_1m_2}{d^2}$$

La fuerza de atracción entre dos objetos es proporcional al producto de las masas de cada uno y de la inversa del cuadrado de la distancia que los separa. Pero la fórmula dice algo más… dice también que la fuerza de atracción *es independiente* del tipo de materia. Así, dos kilogramos de plomo atraen con la misma fuerza a cinco kilogramos de madera, de azúcar… o de plomo.

Posiblemente Dalton pensó que las sustancias estaban formadas por partículas que se atraían en función de su peso, y que el peso era lo que las caracterizaba.

Los postulados del modelo atómico de Dalton

Los siguientes postulados son los del **modelo atómico de Dalton.** Del quinto de ellos se deriva inmediatamente la Ley de las Proporciones Múltiples.

1. Todas las sustancias están formadas por átomos.
2. Los átomos son indivisibles.
3. Los átomos del mismo elemento tienen igual peso.
4. Los átomos de diferentes elementos tienen diferente peso.[5]
5. Los compuestos resultan de la combinación de los átomos de diferentes elementos, siempre en proporciones de números enteros pequeños. (Ejemplo: Dos átomos de oxígeno por cada átomo de carbono, en el "aire fijado"; o un átomo de oxígeno por cada átomo de carbono, en el "aire inflamable").
6. Las reacciones químicas ocurren cuando los átomos se separan, se juntan o se reacomodan. Sin embargo, los átomos de un elemento no se transforman en átomos de otro elemento durante una reacción química.

El modelo de Dalton no habla acerca de cómo están constituidos los átomos, sólo de su existencia.

Los pesos atómicos relativos de Dalton

Las interpretaciones de Dalton acerca de la composición de los compuestos pueden resumirse en una simple ecuación algebraica, construida a partir de la ecuación (2.1), si ahora el número de partículas es igual al número de átomos

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{N_1 W_1}{N_2 W_2}$$

En esta ecuación, $w_{1,2}$ representan el peso total de cada elemento presente en una muestra de compuesto, tal cual es determinada en el laboratorio; $N_{1,2}$, el número de átomos de cada elemento en la misma muestra y $W_{1,2}$, el peso de un átomo del elemento 1 o del elemento 2. Es innecesario señalar que los únicos datos experimentales disponibles para Dalton eran los pesos totales $w_{1,2}$. Sin embargo, si un compuesto estuviera formado siempre por el mismo número de átomos de 1 que de 2, esto es $N_1 = N_2$ podríamos anular las "N" en la ecuación anterior y escribir:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{W_1}{W_2}$$



Figura 2.25 La tabla de pesos atómicos de Dalton, con los símbolos de aquella época. Cuando Dalton asigna un peso atómico de 167 al mercurio, quería decir que este átomo era 167 veces más pesado que el hidrógeno (el dato actual es de 200.6 veces más pesado).

Tan simple como lo anterior (pero ocurrió hace menos de 200 años) fue lo que se le ocurrió a Dalton. Si la evidencia era que $w_1 = 8$ gramos de oxígeno se combinaban con $w_2 = 1$ gramo de hidrógeno (y si la relación del número de átomos de cada elemento fuese uno a uno) entonces un átomo de oxígeno pesaría 8 veces lo que un átomo de hidrógeno: o sea, el **peso atómico relativo** del oxígeno con respecto al del hidrógeno sería 8.

[5] Nótese que no es repetición del postulado 3; tú tienes un nombre y sólo uno, pero puede haber otra persona que tenga tu mismo nombre.



TE TOCA A TI:
Relación de átomos

De acuerdo con los datos de la tabla 2.3, el aire fijado tiene el doble número de átomos de oxígeno por átomo de carbono que el aire inflamable. ¿Estos datos son suficientes para establecer las fórmulas CO_2 y CO para cada uno de los gases? ¿Por qué no podría tratarse de CO_4 y CO_2 o de CO_6 y CO_3? ¿Hay que tomar alguna consideración adicional para decidirse por un par de fórmulas?

De esta forma Dalton obtuvo los valores de los pesos atómicos de los elementos relativos al hidrógeno (ver figura 2.25).

Estos datos se refieren a cocientes entre dos pesos, por lo que no tienen unidades. Se asigna arbitrariamente al hidrógeno como base de la escala, por tratarse del más ligero de los átomos. Su peso relativo es, por lo tanto, de una unidad.

Dalton pensaba que los compuestos más estables y abundantes formados exclusivamente por dos elementos, consistirían de moléculas con un átomo de cada uno de ellos. De esta forma, el agua, el amoniaco y el cloruro de hidrógeno tenían para Dalton las fórmulas HO, NH y HCl. Si esto estaba mal, como de hecho lo sabemos hoy en los primeros dos casos, los pesos atómicos de oxígeno y nitrógeno tendrían que estar equivocados. No cabe duda de que “los genios” también yerran. El grave problema fue que este error provocó que la tabla de pesos atómicos fuera incorrecta: en el oxígeno por un factor de dos y en el nitrógeno por un factor de tres.

LA MATERIA SE TRANSFORMA: MOLÉCULAS Y FÓRMULAS

Una de las propiedades más relevantes de un átomo es su peso atómico relativo (con relación al átomo de hidrógeno o al de cualquier otro elemento que se desee establecer como base). Los valores de los pesos atómicos fueron fundamentales en el desarrollo de la tabla periódica. Después de los errores de Dalton al respecto hubo varios trabajos (de Gay-Lussac, Avogadro y Cannizzaro) en los que fueron corregidos finalmente. No obstante, la comunidad científica tardó varias décadas en reconocer como válidos los nuevos resultados. Acerquémonos a esa parte de la historia que se desarrolla en la primera mitad del siglo XIX.

Ley de los Volúmenes en Combinación

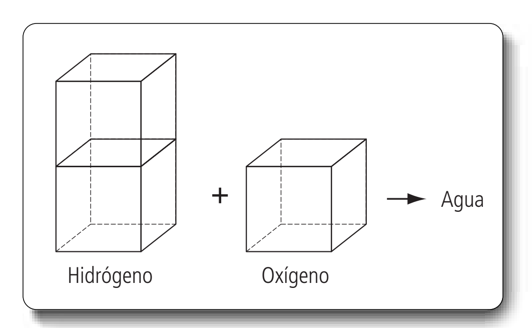


Figura 2.26
Relación de volúmenes en la síntesis del agua.

En el mismo año en que Dalton postula su teoría atómica, J.L. Gay-Lussac realizó una cuidadosa síntesis del agua. Encontró, sin lugar a equivocación, que dos volúmenes de hidrógeno gaseoso se combinan con un volumen de oxígeno para dar 2 volúmenes de agua gaseosa (ver figura 2.26).

Con el estudio de otras reacciones donde participaban gases, Gay-Lussac obtuvo siempre relaciones sencillas de números enteros en los volúmenes que se combinaban. Para la síntesis del amoniaco encontró que un volumen de nitrógeno se combina con tres de hidrógeno, para dar dos de amoniaco (ver figura 2.27).

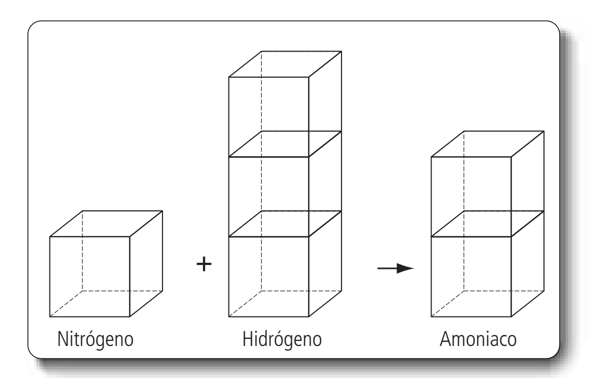


Figura 2.27
Síntesis del amoniaco. La relación de volúmenes es 1 de nitrógeno por 3 de hidrógeno para dar 2 de amoniaco.

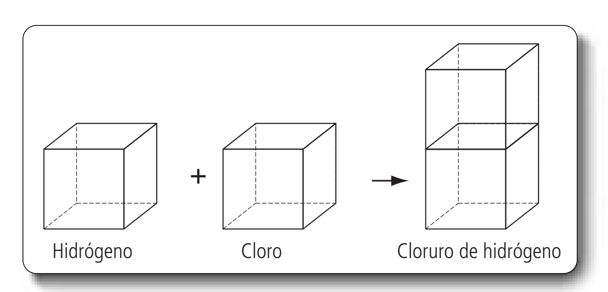


Figura 2.28
Un volumen de hidrógeno y uno de cloro resultan en dos volúmenes de cloruro de hidrógeno.

De manera similar, la relación de volúmenes en la síntesis del cloruro de hidrógeno se presenta en la figura 2.28.

Estos resultados sugerían que las fórmulas de Dalton para agua, amoniaco y cloruro de hidrógeno no tendrían que ser similares necesariamente, es decir, todas con un átomo de cada elemento. No era lógico que sus elementos reaccionaran en diferentes proporciones de volumen cuando se combinaban, si en la fórmula propuesta aparece un átomo de cada uno.

> Cuando los volúmenes de los gases que participan en una reacción se miden a la misma temperatura y presión, existen entre ellos relaciones sencillas de números enteros pequeños.

Hipótesis de Avogadro

La conexión entre los volúmenes que se combinaban para dar ciertos compuestos y las fórmulas correctas del producto formado fue planteada por el italiano Amadeo Avogadro. Su aportación se resume en los siguientes dos puntos:

> **a)** En las mismas condiciones de temperatura y presión, dos gases que ocupan el mismo volumen contienen el mismo número de moléculas.
> **b)** Ciertos elementos presentan moléculas diatómicas, es decir, pares de sus átomos forman agregados estables.

El primer enunciado, conocido como la Hipótesis de Avogadro, es realmente aventurado para su época. ¿A quién podría ocurrírsele que un gas compuesto por moléculas enormes ocupara el mismo volumen que otro con moléculas muy reducidas, cuando la intuición nos dice que los objetos grandes ocupan más volumen que los pequeños?

No obstante, Avogadro tuvo razón. En un gas las distancias entre las moléculas son tan grandes que podemos decir que la mayor parte de un gas es espacio vacío. El volumen ocupado por las moléculas es mínimo, si lo comparamos con el volumen total que ocupa el gas.

Desafortunadamente nadie hizo caso de las locas propuestas de Avogadro. Dalton era ya famoso en esa época y no soportó la idea de que Avogadro lo corrigiera. Además, argumentó que Gay-Lussac había cometido errores en sus mediciones.

Los pesos atómicos de Cannizzaro

Debido a ello, el trabajo de Avogadro fue olvidado por casi 40 años, hasta que Stanislao Cannizzaro lo retoma y con ello logra corregir la tabla de pesos atómicos de Dalton.

Cannizzaro utilizó las ideas de Avogadro, al considerar que los elementos podían formar moléculas diatómicas. Además, empleó la ecuación general del estado gaseoso (que ya se conocía en ese momento y que tú conocerás en el capítulo 7) para calcular los pesos atómicos a partir de la densidad de los gases. Construyó una tabla esencialmente correcta de pesos atómicos. La presentación de sus ideas en un congreso científico en 1860, en Karlsruhe, Alemania, revolucionó el mundo de la química, la cual pudo evolucionar mucho más rápidamente desde ese momento.

Con la tabla correcta de pesos atómicos relativos en la mano se pudieron escribir las fórmulas químicas correctas y surgió la inquietud por acomodar sistemáticamente los elementos: la tabla periódica.



DESCÚBRELO TÚ:
Moléculas diatómicas, fórmulas y pesos atómicos

¿Puede ser útil una analogía para entender que algunos elementos presentan moléculas con más de un átomo? ¿Es posible atisbar que la fórmula del agua es H_2O y que el peso atómico relativo del oxígeno es 16 y no 8?

PRIMERA PARTE: Coruro de hidrógeno

Bases de la analogía

1. Un átomo de hidrógeno se representa por un clip pequeño.
2. Un átomo de cloro se representa por un clip estilo mariposa.
3. Supón que la molécula de hidrógeno es monoatómica, lo mismo que la de cloro.
4. Construye una molécula de cloruro de hidrógeno como te plazca, enlazando uno o más clips pequeños (átomos de hidrógeno) con uno o más clips mariposa (átomos de cloro).
5. Recuerda que un volumen dado de cualquier gas contiene el mismo número de moléculas. En nuestro caso, un volumen de gas va a ser representado por una hoja de papel plana que contiene tres moléculas, ni una más ni una menos.

Problema

6. Prueba si la hipótesis (3) de monoatomicidad de cloro e hidrógeno te permite construir, con hojas de papel y clips, el modelo de una reacción química hipotética de síntesis del cloruro de hidrógeno, que cumpla a la vez:
   - Con la Ley de Volúmenes en Combinación de la figura 2.28: **una** hoja de papel, cada una con tres moléculas de hidrógeno (un volumen de gas hidrógeno), más **una** hoja de papel con tres moléculas de cloro hechas con clips mariposa (un volumen de gas cloro), nos produce **dos** hojas de papel con tres moléculas de cloruro de hidrógeno cada una (dos volúmenes de cloruro de hidrógeno);
   - y con la Ley de Conservación de la Materia: el número de clips pequeños y mariposa es el mismo antes y después de la reacción.
7. Si es necesario, cambia la fórmula de la molécula de cloruro de hidrógeno del punto 4 para que tu reacción se ajuste a la Ley de Conservación de la Materia. ¿Verdad que no hay manera posible? Todo parece indicar que las moléculas de hidrógeno y de cloro no pueden ser monoatómicas.
8. Modifica entonces el paso 3, construyendo moléculas de hidrógeno con dos, tres... clips pequeños enlazados, y moléculas de cloro también con dos, tres... clips mariposa enlazados, hasta que encuentres una solución consistente con las dos leyes expresadas en el paso 6.
9. ¿Obtuviste alguna solución cuando las moléculas de hidrógeno y cloro no son monoatómicas?

Si contestaste afirmativamente el paso 9, acertaste igual que Avogadro. No te preocupes si no alcanzaste

el resultado más simple, que es el aceptado actualmente:

$$H_2 + Cl_2 \Rightarrow 2\ HCl$$

pues son factibles muchas otras soluciones, como las siguientes:

$$H_2 + Cl_4 \Rightarrow 2\ HCl_2$$

$$H_6 + Cl_4 \Rightarrow 2\ H_3Cl_2$$

casos particulares de la solución general

$$H_{2k} + Cl_{2n} \Rightarrow 2\ H_kCl_n$$

donde k y n son dos números enteros cualesquiera. Lo que sí es evidente es que las moléculas de los reactivos no pueden ser monoatómicas, sino formadas por un número par de átomos.

SEGUNDA PARTE: Agua

Bases de la analogía

1. Un átomo de hidrógeno será un clip pequeño.
2. Un átomo de oxígeno, un clip mariposa.
3. Escoge un modelo de la molécula del hidrógeno, sea con dos, cuatro, seis... clips pequeños enlazados (ya sabemos de la primera parte que esta molécula está formada por un número par de átomos).
4. Selecciona un modelo de la molécula del oxígeno, con un clip mariposa o dos, tres... de ellos enlazados (de este gas no tenemos información con respecto a sus moléculas).
5. Escoge un modelo de molécula de agua con uno o más clips pequeños (átomos de hidrógeno) enlazados a uno o más clips mariposa (átomos de oxígeno).
6. Sea cual haya sido el modelo de las moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua que hayas elegido construir, cabrán exactamente tres de ellas en una hoja de papel (Hipótesis de Avogadro).

Problema

7. Prueba si tu elección de modelos moleculares te permite construir el modelo de una reacción química hipotética de síntesis del agua a partir de sus elementos, que cumpla a la vez:
   - Con la Ley de Volúmenes en Combinación para la síntesis del agua (ver figura 2.26): **dos** hojas de papel cada una con tres moléculas de hidrógeno (dos volúmenes de gas hidrógeno), más **una** hoja de papel con solamente tres moléculas de oxígeno (un volumen de gas oxígeno), resulta en **dos** hojas de papel con tres moléculas de agua (dos volúmenes de agua gaseosa);
   - y con la Ley de Conservación de la Materia: el número de clips pequeños y mariposa es el mismo antes y después de la reacción.
8. Si tu modelo de reacción falla en cumplir con ambas leyes, vuelve a intentar modelos de moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua en los pasos (3) a (5), hasta que lo logres.

Quizá te hayas encontrado con una desagradable sorpresa respecto a la fórmula del agua, al hallar un resultado diferente al conocido:

$$2\ H_2 + O_2 \Rightarrow 2\ H_2O$$

pues son factibles otras posibilidades, como éstas:

$$2\ H_4 + O_2 \Rightarrow 2\ H_4O$$

$$2\ H_2 + O_4 \Rightarrow 2\ H_2O_2$$

o la más general

$$2\ H_i + O_{2j} \Rightarrow 2\ H_iO_j$$

donde i es un par (eso habíamos obtenido en la analogía de la primera parte) y j es un entero cualquiera. Lo que sí es evidente y sorprendente es que de nuevo la molécula de oxígeno no es monoatómica, sino que consta de un número par de átomos, $2j$.

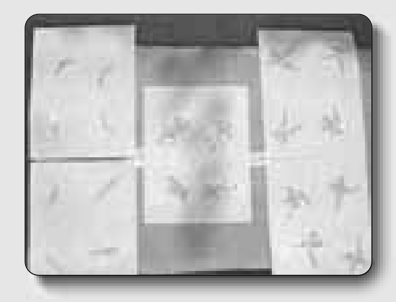


Figura 2.29
Uno de los resultados posibles de la analogía del agua.

Peso atómico del oxígeno: 16

Avogadro y Cannizzaro optaron por la reacción más simple, $2\ H_2 + O_2 \Rightarrow 2\ H_2O$. Si tu modelo de reacción no fue precisamente éste, constrúyelo con los clips, como en la figura 2.29. Mira las hojas de papel de los reactivos (hidrógeno y oxígeno) y cuenta los clips (átomos) pequeños y de mariposa que hay en ellas: *partiste del doble número de átomos de hidrógeno (12) que de oxígeno (seis)*. A partir del dato experimental de que la hoja de papel con seis átomos de oxígeno es *ocho veces más pesada* que las dos hojas con los 12 átomos de

hidrógeno, concluye cuál es el cociente del peso de un clip mariposa (átomo de oxígeno) entre un clip pequeño (átomo de hidrógeno). O sea, si seis clips mariposa pesan ocho veces lo que 12 clips pequeños, ¿cuál es el peso de un clip mariposa con respecto a uno pequeño? ¿Ves?, así, sin pesar nunca un clip pequeño o mariposa pudiste concluir algo sobre sus pesos relativos, como ocurrió en el siglo XIX.

Fórmulas químicas

A pesar de los errores de Dalton al determinar las fórmulas, gracias a las correcciones posteriores la idea esencial prevaleció y fue empleada para determinar los pesos atómicos que hoy conocemos y utilizamos, y sobre los que abundaremos un poco más en el capítulo 5.

Una vez aceptada la existencia de los átomos, las fórmulas químicas se pueden reinterpretar. Cuando nos referimos al cloruro de sodio como NaCl, ello debe entenderse como que ese compuesto contiene un átomo de sodio por cada átomo de cloro. Otros ejemplos:

- En la fórmula Na_2S se expresa de forma resumida que en el sulfuro de sodio existen dos átomos de sodio por cada átomo de azufre.
- En la fórmula Na_2SO_4 se indica que en el sulfato de sodio se tienen cuatro átomos de oxígeno por cada átomo de azufre y, además, dos átomos de sodio por cada uno de azufre.
- En la fórmula CH se especifica que en un cierto compuesto existe un átomo de carbono por cada átomo de hidrógeno.

En algunos casos, las fórmulas se refieren no sólo a una proporción dada de los átomos de cada elemento presentes en un compuesto, sino a la existencia misma de una **molécula** con esa fórmula, o sea, a la presencia de agregados estables constituidos por unos pocos átomos, y que forman los "bloques constructivos" de dicho compuesto. No puede saberse, de antemano, cuál fórmula química corresponde a una fórmula molecular, ya que se requiere de un estudio sistemático del compuesto para averiguarlo. Los siguientes son ejemplos de **fórmulas moleculares** (ver figura 2.30):

- CO_2 es la fórmula molecular del dióxido de carbono. Este compuesto está constituido por moléculas en las que un átomo de carbono está enlazado a dos de oxígeno.
- C_2H_2 es la fórmula molecular del acetileno.
- C_6H_6 es la fórmula molecular del benceno.
- NH_3 es la fórmula molecular del amoniaco.
- N_2H_4 es la fórmula molecular de la hidracina.

O=C=O HC≡CH (benceno: anillo de seis C, cada uno con un H) NH_3 $H_2N — NH_2$

a) b) c) d) e)

Figura 2.30
Las fórmulas moleculares responden a la presencia de agregados estables de átomos (moléculas) en ciertos compuestos. **a)** Dióxido de carbono. **b)** Acetileno. **c)** Benceno. **d)** Amoniaco. **e)** Hidracina.

Es importante hacer notar que tanto el acetileno como el benceno tienen moléculas con el mismo número de átomos de carbono que de hidrógeno. Para ambos compuestos aplicaría la fórmula química CH, que se conoce en este caso como **fórmula mínima**, o sea, una que representa solamente la relación de composición de átomos de cada elemento, llevada a su mínima expresión en números enteros. En este mismo sentido, la fórmula mínima de la hidracina sería NH_2.

En resumen:

- Una fórmula química expresa las proporciones relativas de los átomos que constituyen el compuesto.
- Una fórmula molecular, además, expresa el número de átomos de cada elemento que forman una molécula del compuesto. Solamente se emplea en el caso de que el compuesto esté realmente constituido por moléculas.
- Una fórmula mínima es la reducción de una fórmula molecular a su mínima expresión entera.

INTRODUCCIÓN A LA TABLA PERIÓDICA

El descubrimiento de la periodicidad en las propiedades de los elementos se da, como mucho de nuestro conocimiento, a partir de la confianza de que la naturaleza presenta un alto grado de orden y regularidad.

En esencia, la tabla periódica es la síntesis de una enorme cantidad de conocimiento empírico acerca del comportamiento químico de las sustancias elementales y compuestas. Ciertamente, sin embargo, no dice nada acerca del por qué de tal comportamiento, cuestión que se elucidó en el siglo XX.

Hacia 1830 se conocían 55 elementos, pero no había claridad acerca de cómo ordenarlos de forma sistemática de acuerdo con un patrón de similitud en su comportamiento.

En 1860 se celebró el Primer Congreso de Química (en Karlsruhe, Alemania) y, aunque no se llegó a acuerdos, Stanislao Cannizzaro logró filtrar una idea importante:

"Aprovechemos las propiedades físicas en la determinación de los pesos atómicos".

Como las relaciones entre la física y la química, o más bien, entre los físicos y los químicos de entonces no eran muy buenas (incluso se hablaba de "átomos físicos", distintos por supuesto de los "átomos químicos"), la sugerencia de Cannizzaro fue novedosa… y provechosa. Poco tiempo después se aceptaron los valores de los pesos atómicos que propuso, con los que se pudo hacer un primer ordenamiento de los elementos.

Varias de las propuestas incompletas, que habían surgido y surgieron entonces, con respecto a la existencia de comportamientos similares para los diversos elementos (como las tríadas de J.W. Döbereiner, la hélix telúrica de De Chancourtois, o las octavas de Newlands) dieron entonces paso a la contribución definitiva de Dimitri I. Mendeleiev y J. Lothar Meyer quienes, de manera independiente y casi simultánea, dieron con la respuesta: la Ley Periódica.

Meyer construyó la gráfica de la figura 2.31, conocida como "curva de Lothar Meyer". El llamado **volumen atómico** se obtiene como el cociente del peso atómico relativo del elemento entre su densidad como líquido o sólido. En la figura resulta claro el comportamiento periódico de esta propiedad. Es evidente, por ejemplo, que los máximos volúmenes se dan en los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs) y que hay una recurrencia con un período ciertamente variable.

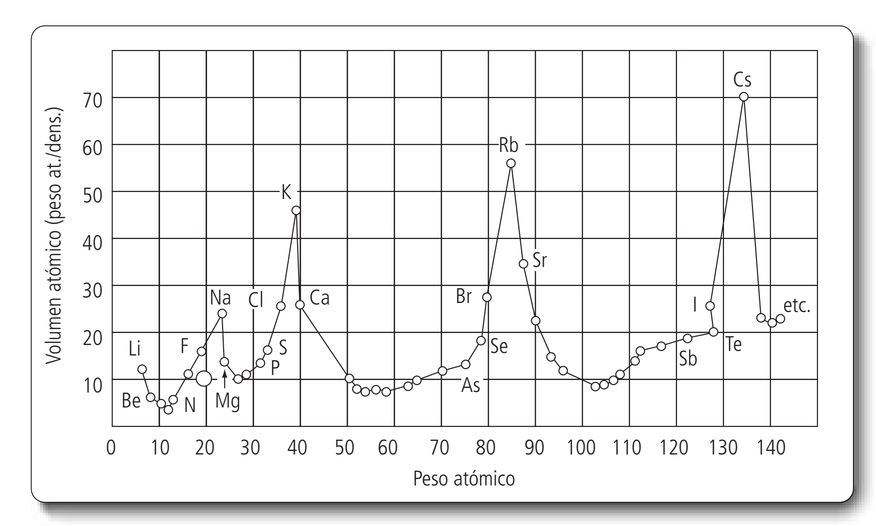


Figura 2.31
Gráfica de volúmenes atómicos de Lothar Meyer.

De las muy diversas formas de comportamiento químico de los 63 elementos conocidos en tiempos de Mendeleiev hay una, muy peculiar, considerada como fundamental por el genio ruso: la valencia.

El concepto de valencia se debe a Edward Frankland y se refiere a la "capacidad de combinación" de los átomos de un elemento con otro. Debemos decir que las palabras *valiente, valor* y… *valer* son del mismo origen etimológico que *valencia*.

Las valencias más comunes de los elementos pueden obtenerse al observar cómo participa en la fórmula de sus compuestos:

- El hidrógeno tiene una valencia de uno. Nunca se enlaza más de un átomo de otro elemento a un dado átomo de hidrógeno.
- En el agua, como el oxígeno está combinado con dos átomos de H, su valencia es dos.
- En el amoniaco, el nitrógeno está combinado con tres hidrógenos, así que su valencia es de tres.
- El carbono presenta una valencia de 4 en muchos compuestos, pues reacciona ya sea con cuatro hidrógenos (para formar metano, CH_4), o con dos oxígenos (para dar dióxido de carbono, CO_2).
- Dependiendo cómo esté combinado con otros, un elemento puede tener más de una valencia. Por ejemplo, el carbono es divalente en el CO y tetravalente en el CO_2; el azufre es divalente en el H_2S, tetravalente en el SO_2 y hexavalente en el SO_3.

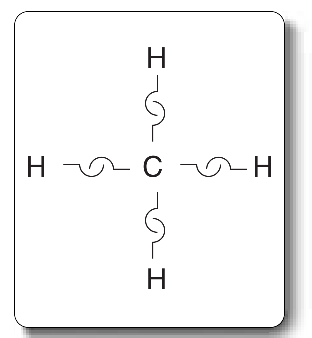


Figura 2.32
Un átomo con valencia cuatro o tetravalente era un átomo con cuatro ganchos enlazantes.

La forma en que se representaba la valencia nos puede parecer hoy ingenua (como muchas ideas del pasado), pero era efectiva y simple: un átomo con valencia cuatro, como el carbono, era un átomo con cuatro "ganchos" que le permitían atrapar a otros cuatro átomos univalentes. La valencia era igual al número de ganchos que tenía cada átomo para enlazarse con otros (ver figura 2.32).

La tabla 2.4 muestra de qué manera Mendeleiev ordenó los elementos por medio de su valencia más común. En ésta, R representa a cualquier elemento químico. En el primer ejemplo de la tabla, la valencia es igual a uno porque dos átomos de R se combinan con

Tabla 2.4
Valencia de los elementos, mostrada al combinarse con oxígeno o hidrógeno.

Valencia	1	2	3	4	3	2	1
Compuesto	R_2O	R_2O_2	R_2O_3	R_2O_4			
				H_4R	H_3R	H_2R	HR

un oxígeno, que es divalente. De forma similar, cuando la valencia es igual a cuatro, cada átomo de R se enlaza con dos oxígenos o con cuatro hidrógenos monovalentes.

Parte del éxito de Mendeleiev estriba en que modificó el enfoque del problema. No sólo creyó en el peso atómico como un criterio para ordenar, también consideró las propiedades químicas de los elementos, en especial la valencia. Con ambos criterios, y una enorme intuición, llegó a la tabla periódica. Para su trabajo, en lugar de usar gráficas, como Meyer, empleó un conjunto de tarjetas que tenían escritas las propiedades de los elementos, las cuales ordenaba. De esta manera la periodicidad era más obvia… y más manejable, como si las tarjetas fueran barajas de un mazo que se ordenan sobre la mesa.[6]

Entonces, Mendeleiev escribía un libro de texto que sería mundialmente famoso, donde trató la clasificación de los elementos. Hagamos el intento de construir su tabla.

La construcción de la tabla periódica de Mendeleiev

El tiempo histórico en el que Mendeleiev vivió le permitió hacer dos importantes suposiciones. Una, que no todos los elementos habían sido descubiertos y, la segunda, que los valores de los pesos atómicos tenían un alto grado de incertidumbre. Él pudo seguir su intuición aun cuando estuviera en contra de lo conocido, porque siempre pensó que los elementos faltantes finalmente se descubrirían y que la corrección de los pesos atómicos se daría en algún momento.

El hidrógeno fue colocado en la clasificación de Mendeleiev en una línea para él solo, debido a lo peculiar de sus propiedades. En la segunda línea (o segundo período) colocó los primeros siete elementos, del litio al flúor, ordenados según sus pesos atómicos crecientes (ver tabla 2.5).

Tabla 2.5
Primeras dos filas en la tabla periódica de Mendeleiev.

H						
Li	Be	B	C	N	O	F

Así acomodados, la valencia de los elementos iba en aumento de izquierda a derecha: 1 en hidrógeno y litio, 2 en berilio, 3 en boro, hasta llegar a 4 en el carbono del centro, y comenzar a descender con 3 en nitrógeno, 2 del oxígeno y 1 del flúor.

Luego colocó los siete siguientes elementos: del sodio al cloro, con el cuidado de corroborar que coincidieran sus propiedades con las del elemento que encabezaba esa columna (ver tabla 2.6). Así, el sodio quedó debajo del litio por ser ambos metales univalentes de baja densidad, que se pueden cortar fácilmente con un cuchillo, que reaccionan con el agua violentamente para dar álcalis, como se conocían a los hidróxidos de litio y sodio.

[6] Según afirman algunos autores, Mendeleiev era un entusiasta del "solitario".

Tabla 2.6
Tres primeras filas en la tabla de Mendeleiev. Se indica por primera vez el valor de la valencia en el encabezado de las columnas

Valencia	1	2	3	4	3	2	1
	H						
	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

Por ello ambos elementos se conocen como metales alcalinos. Algo similar se corrobora entre berilio y magnesio, que forman parte de la familia de los metales alcalino-térreos, o entre boro y aluminio, y así sucesivamente.

Al iniciar la cuarta línea, el potasio (K) quedó debajo del sodio (con valencia 1) y el calcio (Ca) bajo el magnesio (Mg), ambos divalentes. Las propiedades químicas de los elementos fueron más importantes que los pesos atómicos para el ordenamiento. Si la apariencia y las reacciones químicas del litio, sodio y potasio eran muy semejantes, y lo mismo podía decirse de flúor, cloro y bromo, estos elementos tenían que estar acomodados en las mismas columnas.

Cuando llegó al titanio debió quedar (por su peso atómico) a continuación del calcio. Pero las propiedades químicas del titanio (su tetravalencia en algunos compuestos) lo llevaron a colocarlo debajo del carbono y el silicio. Con ésto el titanio se colocó en la cuarta columna y quedó una vacante. Vale la pena aclarar que después del titanio Mendeleiev colocó los átomos del vanadio al zinc, como puedes observar en la versión final de su tabla en la figura 2.33. A continuación, Mendeleiev pensó que le faltaba conocer dos elementos, el eka aluminio (con peso atómico 68) y el eka silicio (con peso atómico 72), viniendo después el arsénico, el selenio y el bromo, los cuales hemos colocado al final del cuarto período en la tabla 2.7.

El mismo Mendeleiev aclara:

> *"Los espacios vacíos corresponden a elementos que quizá sean descubiertos con el transcurso del tiempo…"*

Tabla 2.7
Las cuatro primeras filas en la tabla de Mendeleiev. El titanio tiene valencia cuatro, como el carbono y el silicio, por lo que don Dimitri lo colocó debajo de éstos y dejó un espacio vacío, que después sería ocupado por el escandio.

Valencia	1	2	3	4	3	2	1
	H						
	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	K	Ca	—	Ti	As	Se	Br

ya que:

> *"Las propiedades de los elementos, lo mismo que las formas y propiedades de sus compuestos, dependen periódicamente o son función periódica, de los pesos atómicos de los elementos".*

El hecho de que se hubieran descubierto nuevos elementos con cierta frecuencia llevó a Mendeleiev a suponer que habría otros aún no identificados, de forma que decidió dejar espacios en blanco cuando no podía "cuadrar" los datos. Sabedor de que más de una vez se habían modificado los valores de los pesos atómicos debido a errores en las mediciones, se tomó la licencia de modificar el orden estricto de "pesos atómicos crecientes" en caso de que algo no ajustara. Un ejemplo; el telurio (masa atómica 127.6, valencia 2) tuvo que colocarlo delante del yodo (masa atómica 126.9, valencia 1) a fin de mantener el primero en la columna de valencia 2 y al yodo en la de valencia 1.

La Ley Periódica no sirvió sólo para determinar algunos pesos atómicos y predecir las propiedades de esos elementos. Mostró analogías insospechadas entre elementos y compuestos y permitió predecir las propiedades de elementos aún no descubiertos. Para ello, una vez más, Mendeleiev explica:

	Q_2	
R_1	R_2	R_3
	T_2	

> *"Si se encuentran en un renglón los elementos R_1, R_2 y R_3 consecutivos, y si en la columna que contiene al R_2 el elemento Q_2 le precede y el T_2 le sigue, las propiedades de R_2 están determinadas por la media de las propiedades de R_1, R_3, Q_2 y T_2. Así, por ejemplo, el peso atómico de R_2 será:*

$$R_2 = \frac{1}{4}(R_1 + R_3 + Q_2 + T_2)$$

En la figura 2.33 se muestra la tabla periódica que Mendeleiev presentó en 1872. Las rayas corresponden a elementos aún no conocidos en esa época. Con los años, uno a uno fueron apareciendo estos "elementos perdidos" y cumplieron todos ellos con las propiedades que Mendeleiev les asignó sin conocerlos.

El primer elemento que confirmó las predicciones de Mendeleiev (1871) fue el galio (Ga), llamado por el ruso "eka-aluminio" (en sánscrito *eka* significa "uno", algo así como "el primero después del aluminio"). En 1875 Paul Emile Lecoq de Boisbaudran eligió el nombre de "galio" a fin de aliviar un poco el derrotado honor francés por la guerra franco-prusiana. Pero… comparemos lo predicho por don Dimitri con su fórmula para el eka-aluminio con lo que Lecoq obtuvo para el galio:

Propiedad	**Eka-aluminio**	**Galio**
Masa atómica	aprox. 68	69.9
Densidad	5.9	5.93
Punto de fusión	bajo	30.1 °C
Fórmula del óxido	Ea_2O_3	Ga_2O_3

De manera análoga las propiedades del escandio, descubierto en 1879, y las del germanio (1886) coincidieron con las predicciones de Mendeleiev, quien a pesar de estos

Grupo		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Óxidos e hidruros típicos		R_2O —	RO —	R_2O_3 —	RO_2 H_4R	R_2O_5 H_3R	RO_3 H_2R	R_2O_7 HR	RO_4 —
Series	1	H(1)							
	2	Li(7)	Be(9.4)	B(11)	C(12)	N(14)	O(16)	F(19)	
	3	Na(23)	Mg(24)	Al(27.3)	Si(28)	P(31)	S(32)	Cl(35.5)	
	4	K(39)	Ca(40)	—(44)	Ti(48)	V(51)	Cr(52)	Mn(55)	Fe(56), Co(59), Ni(59), Cu(63)
	5	[Cu(63)]	Zn(65)	—(68)	—(72)	As(75)	Se(78)	Br(80)	
	6	Rb(85)	Sr(87)	?Yt(88)	Zr(90)	Nb(94)	Mo(96)	— 100	Ru(104), Rh(104), Pd(106), Ag(108)
	7	[Ag(108)]	Cd(112)	In(113)	Sn(118)	Sb(122)	Te(125)	I(127)	
	8	Cs(133)	Ba(137)	?Di(138)	?Ce(140)	—	—	—	
	9	—	—	—	—	—	—	—	
	10	—	—	?Er(178)	?La(180)	Ta(182)	W(184)	—	Os(195), Ir(197), Pt(198), Au(199)
	11	[Au(199)]	Hg(200)	Tl(204)	Pb(207)	Bi(208)	—	—	
	12	—	—	—	Th(231)	—	U(240)		

Figura 2.33
Clasificación periódica de los elementos, Mendeleiev (1872).

éxitos se hallaba insatisfecho por el gran número de huecos existentes en el renglón del cesio.

En 1894, cuando fue descubierto el argón, el primer "gas noble" no se conocía ninguna sustancia no reactiva. Consistente con la tabla periódica de Mendeleiev, este elemento fue colocado en la octava columna, donde le correspondía la valencia 0. Esto implicaba la existencia de otros gases ¡que fueron descubiertos en los años siguientes! Helio, neón, kriptón y xenón se ajustaron a la tabla, tanto por sus pesos atómicos como por su no-reactividad. Hubo, con todo, algunos ajustes (o "trampas", como se prefiera): entre el argón y el potasio las masas atómicas no siguen un orden creciente, ya que el argón tuvo que intercambiarse con el potasio para que quedara en la columna de valencia cero.

Dimitri Mendeleiev, vivió hasta 1907 para presenciar buena parte de los descubrimientos que ratificaron sus predicciones.

Tabla periódica larga

La tabla 2.8 presenta la llamada "tabla periódica larga moderna". Existen similitudes con la de Mendeleiev, pero también algunas diferencias. Los gases nobles se encuentran en el último grupo, a la derecha. Las columnas ya no se ven encabezadas por la valencia, sino por una numeración progresiva de los 18 grupos o familias de elementos. Los nombres y pesos atómicos de todos ellos se pueden encontrar en el Apéndice 2.

Las siguientes cuestiones son importantes en la tabla periódica larga:

- Los llamados "elementos representativos", que hemos presentado en las tablas anteriores, se encuentran en los grupos 1, 2 y 13 a 18.
- Los elementos en los grupos 3 a 12 son los llamados "metales de transición".
- Los elementos de las dos últimas filas son los "metales de transición interna". La primera de ellas, los lantánidos, tiene pesos atómicos entre el del lantano, La, y

el del hafnio, Hf. La segunda, o actínidos, los tiene mayores que el actinio, Ac, pero menores que el rutherfordio, Rf.

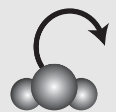
- La mayor parte de los elementos son metales (las casillas con fondo blanco en la tabla 2.8), pues tienen brillo metálico si están pulidos, son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio, que es líquido) y conducen bien la corriente eléctrica y el calor.
- Por el contrario, los llamados “no-metales” (las casillas con fondo más oscuro en la tabla 2.8) no tienen aspecto metálico, algunos son gases, uno es líquido (el bromo) y, los que son sólidos, resultan ser quebradizos, ninguno conduce adecuadamente ni el calor ni la electricidad.
- En la frontera entre los metales y los no-metales existen varios elementos que presentan una mezcla de propiedades, y que se conocen como “metaloides” (los que tienen pantalla intermedia en la tabla).
- En una misma familia se presenta el caso de que algunos elementos son no-metales, otros metaloides y otros metales, como puedes ver en el grupo del carbono. Se dice por ello que el carácter metálico de los elementos se incrementa conforme se desciende en un grupo de la tabla.
- Finalmente, el símbolo de los elementos que por su corta vida radiactiva no están presentes en la naturaleza, se presentan con letras subrayada.

Tabla 2.8

Tabla periódica larga. Actualmente ya no hay huecos debidos a los elementos por descubrir. Poco a poco fueron apareciendo todos, para dar razón del ordenamiento de Mendeleiev.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac°	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt									
*Lantánidos			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
°Actínidos			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Así como las leyes de Kepler describían el movimiento de los planetas sin explicarlo (hasta que llegó Newton), la Ley Periódica de Mendeleiev sólo describía propiedades químicas. La explicación llegó con la mecánica cuántica en el siglo XX, tema que abordaremos más adelante en esta obra.



TE TOCA A TI:
La predicción de las propiedades

¿Sabes qué es el talio? ¿Alguna vez has escuchado algo acerca de él? Localízalo en una tabla periódica. De sus dos vecinos laterales seguramente sí has oído algo, y tal vez hasta mucho. Lista los efectos de los vecinos laterales del talio en los seres vivos. Con esta información, atrévete a hacer una predicción sobre los efectos del talio en los seres vivos. Busca en la bibliografía la información necesaria para corroborar tu predicción. Busca también en la etiqueta de algún raticida comercial si su formulación contiene talio.



DESCÚBRELO TÚ: **Metal o no-metal**

Colaboración de Rosa María González Muradas.

¿Qué propiedades físicas permiten distinguir a los metales?

La mayoría de nosotros conocemos las propiedades metálicas típicas. Veamos si las podemos identificar en la práctica.

Material

- 8 tubos de ensayo y una gradilla
- Agua destilada
- Probeta graduada de 25 mL
- Dispositivo para medir la conductividad
- Muestras de los siguientes elementos en trozos azufre, carbono, grafito, estaño, fósforo negro, hierro, magnesio, yodo y zinc.

Procedimiento

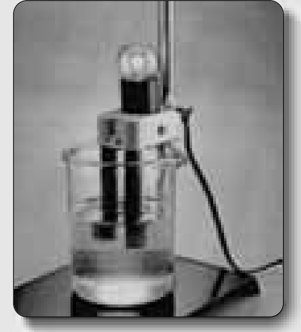
Tu profesor te entregará 8 muestras de elementos.

Observación de las propiedades físicas

Observa y anota las siguientes propiedades físicas: color, lustre, forma, maleabilidad y fragilidad.

Determinación de la conductividad eléctrica

Mediante un dispositivo como el de la figura 2.34 determina si pasa la corriente a través de la muestra, tocándola con los electrodos sin que éstos se toquen entre sí.



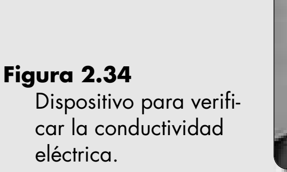


Figura 2.34 Dispositivo para verificar la conductividad eléctrica.

Determinación de la densidad

Para cada uno de los elementos determina el peso de la muestra. Coloca 20 mL de agua en una probeta de 25 mL y añade la muestra del elemento, de manera que quede totalmente sumergida en el agua. Mide la variación en el volumen. Calcula su densidad. Si alguno de los elementos flota en el agua, ¿Qué densidad le asignarías?

Anota tus resultados en una tabla en la que registres las siguientes propiedades: elemento, color, lustre, maleabilidad, fragilidad, conducción de la corriente y densidad.

Intenta clasificar estos elementos como metales o no-metales. Comenta si dicha asignación es inequívoca o si existen algunos datos atípicos que complican la clasificación.



DESCÚBRELO TÚ: **Sales a la llama**

Colaboración de Rosa María González Muradas.

¿Cuál es el catión presente en una sal desconocida?

Al cocinar, ¿has dejado caer alguna vez una poca de sal común sobre el fuego de la estufa? ¿Has notado que el color de la llama cambia a amarillo?

Puedes intentar comparar el color que toma el cloruro de sodio con el del bicarbonato de sodio, presente en la sal de uvas, o con el que produce el hidróxido de sodio de la sosa o lejía para destapar cañerías. Si lo haces, comprobarás que el color de la llama no varía al cambiar la sustancia, siempre y cuando sea de sodio.

El fenómeno de presentar una coloración particular al exponer las sales al fuego ha sido empleado para identificar los elementos químicos desde mediados del siglo XIX. Kirchhoff y Bunsen (el inventor del mechero que lleva su nombre) descubrieron varios elementos mediante este procedimiento y los nombraron haciendo alusión al color que producen. Así el rubidio obtuvo ese nombre del rojo rubí y el cesio (del latín *caesium*, cielo), del azul.

Material

- Placa de porcelana con 9 celdas.
- Un mechero Bunsen.
- Ácido clorhídrico concentrado.
- Un tubo de ensayo para el ácido.
- Una puntilla de grafito (puede utilizarse un lápiz, pelando la madera que cubre la puntilla) o alambre de nicromel.
- Sales de los siguientes cationes: Na, K, Ca, Ba, Sr, Cu, Pb, Zn.
- Una sal desconocida.

Procedimiento

Coloca una pequeña cantidad (aproximadamente 0.05g) de cada sal en cada una de las celdas de la placa. Anota su identidad.

Introduce la puntilla de grafito o el alambre de nicromel en el ácido clorhídrico. Ten cuidado al manejar el ácido, dada su corrosividad (si cae en alguna parte de tu cuerpo lávala abundantemente con agua).

Toma con la puntilla un poco de la muestra de la primera sal y llévala a la base de la parte no luminosa de la llama del mechero. Observa y anota en una tabla la coloración que se produce en cada caso.

Si no es muy apreciable el color de la llama, puedes intentar el arreglo de la figura 2.35. La sal se disuelve en una pocas gotas de agua y se coloca lateralmente sobre el vidrio curvado de unas gafas, justo a la entrada de aire del mechero. El alambre de nicromel se calienta al rojo vivo en la llama hasta que no muestre emisión colorida (lávalo con ácido clorhídrico varias veces) y con él se toca la disolución de la sal, la cual hierve de inmediato, con lo que entra mezclada con el aire del mechero y produce una llama completa con intenso color.

Lava perfectamente la puntilla con ácido, después de terminar con cada sal. La más difícil de limpiar es la sal de sodio, por lo que te recomendamos que sea la última que utilices.

Realiza la prueba con la sal desconocida. Utiliza para ello una nueva puntilla. Compara el color que ésta presenta a la llama con los obtenidos para las muestras conocidas.

¿Cuál es el catión presente en la sal desconocida?

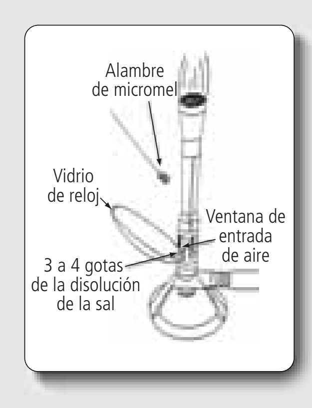


Figura 2.35
Arreglo para hacer más intensa la coloración de la llama en el mechero.

DEL PASADO:
Dimitri Mendeleiev

Este pilar de la química moderna, nacido en Siberia en 1834, fue el menor de 17 hijos. Cuando tenía 15 años su madre lo acompañó en el largo recorrido hacia Moscú, donde le fue negada la admisión a la Universidad. Continuó su camino hasta San Petesburgo, donde logró entrar al Instituto Pedagógico de la Universidad. Ahí obtuvo el título de químico y fue más tarde titular de la cátedra de química general, así como consejero de la industria rusa del petróleo.

Motivado por su deseo de transmitir a sus estudiantes, en una forma lógica y sistematizada, la ya entonces gran cantidad de información química que se tenía sobre los elementos conocidos, y lamentándose de la no existencia de un buen libro de texto, inició la escritura del suyo.

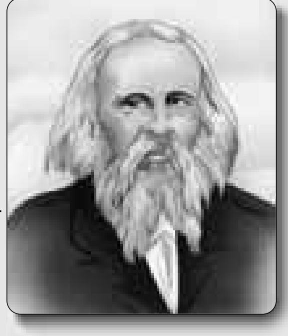


Figura 2.36
Dimitri Ivanovitch Mendeleiev (1834-1907). Nacido en Siberia en una familia humilde, se educó en San Petesburgo. Fue llevado a Europa junto con otros estudiantes rusos para estudiar química con los maestros más eminentes, como Kirchoff y Bunsen, Kekulé y Erlenmeyer. En 1869 propone su tabla periódica, una de las mayores aportaciones de los seres humanos a la ciencia química. Todos los retratos de Mendeleiev lo muestran con el cabello largo, costumbre que adoptó al cortárselo sólo una vez al año, en la primavera, aunque en otras épocas del año tuviera reuniones importantes.

A diferencia de Dalton, que nunca encontró tiempo para casarse, Mendeleiev se casó por segunda vez a los 42 años. La iglesia ortodoxa rusa lo acusó de bígamo, a pesar de estar divorciado legalmente de su primera esposa. Mendeleiev era ya famoso en aquélla época por lo que, cuenta la historia, el zar de Rusia ante las acusaciones que le hicieran sobre el maestro contestó:

"Mendeleiev tiene dos esposas, sí, pero yo tengo un solo Mendeleiev".

El gran éxito de Mendeleiev fue ordenar la información química dispersa existente. En nuestros días la organización de los datos experimentales es el primer paso para su interpretación correcta.

Así, modificaciones más, modificaciones menos, la tabla periódica llegó para quedarse. Un químico o una química que la conozca puede, sin haber nunca tenido contacto con algún elemento en particular, predecir con bastante precisión muchas de sus propiedades físicas y químicas, con tan sólo conocer su posición en dicha tabla. Sin duda una de las aportaciones más importantes de la humanidad a la química.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. El emperador Diocleciano (ca. 300 de n.e.) ordenó destruir todos los tratados de alquimia. Una de las razones era que, según pensaban, los alquimistas llegarían a producir mucho oro. ¿No es contradictorio? ¿Por qué habrían de prohibirla? ¿En qué afectaba tener mucho oro? ¿Qué repercusiones podría tener hoy una producción masiva de oro?

2. En la antigua China los médicos del Emperador recibían su salario sólo si el Emperador estaba sano. ¿Cómo lo explicas?

3. Con la información que puedas obtener sobre la alquimia, escribe un breve ensayo en el que menciones los aparatos que aún utilizamos de aquella época.

4. Cuando un sólido *A* se calienta se observa que se forma un gas *B* y un sólido blanco *C*. El sólido blanco se descompone también al fundirlo en presencia de la corriente eléctrica, en un gas verde *D* y un líquido metálico *E*. ¿Cuáles de estas sustancias son compuestos y cuáles podrían ser elementos?

5. Utiliza los datos de la tabla 2.3 y calcula la cantidad de oxígeno presente en el aire fijado y en el aire inflamable, cuando la cantidad de carbono en cada una de las muestras es igual a 28 g. La relación porcentual entre el peso de *C* y el peso de *O* en una muestra ¿depende de la cantidad de carbono presente? Justifica tu respuesta.

6. Se tienen muestras de dos gases formados por nitrógeno y oxígeno, exclusivamente. El análisis de su composición muestra los siguientes resultados:

	% en peso de nitrógeno	% en peso de oxígeno
Compuesto 1	46.66	53.33
Compuesto 2	30.43	69.56

¿Cuál de los dos compuestos tienen más oxígeno? Si la masa de nitrógeno es la misma en ambos e igual a 3g, ¿cuántos gramos de oxígeno hay en cada muestra? ¿Se cumple la Ley de las Proporciones Múltiples?

7. Consulta los siguientes artículos para hacer una semblanza breve de Gay Lussac:
a) Laing, M., "Gay-Lussac: Chemist Extraordinary", *J. Chem. Educ.* 1981, 58, 789 (1981).
b) Goldwhite, H., "Gay-Lussac After 200 Years", *J. Chem. Educ.* 1978 55, 366 (1978).

8. Vuelve a aplicar la estrategia de los clips de la sección "DESCÚBRELO TÚ: Moléculas diatómicas, fórmulas y pesos atómicos" en el caso de la síntesis del amoniaco, con la ley de volúmenes en combinación de la figura 2.27, para demostrar que la molécula de nitrógeno debe estar formada por un número par de átomos y que la expresión más sencilla de la fórmula de la molécula de amoniaco es NH_3.

9. Sabiendo que las moléculas de oxígeno y nitrógeno son diatómicas, traza un diagrama de la Ley de Volúmenes en Combinación como el de la figura 2.26 para las síntesis de los cinco óxidos del nitrógeno: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 y N_2O_5.

10. Argumenta por qué el cociente del peso atómico entre la densidad tiene algo que ver con el volumen atómico, como lo propuso Lothar Meyer. Si por ahora no puedes responder esta pregunta, hazlo después de concluir el estudio del capítulo 5.

11. Explica con tus propias palabras el significado de la siguiente ecuación mencionada en el texto:

$$R_2 = \frac{1}{4}\,(R_1 + R_3 + Q_2 + T_2)$$

Describe las consecuencias que tuvo el que Dimitri Mendeleiev estableciera esta relación.

12. Investiga en qué consistieron las propuestas de ordenamiento de los elementos llamadas "tríadas de Döbereiner", "hélix telúrica de De Chancourtois", o las "octavas de Newlands".

13. Basado en las propiedades físicas y químicas de los elementos, busca argumentos para defender la idea de que azufre y selenio deben formar parte de la misma familia.

14. Para cada uno de los cambios descritos, decide si se formó algún elemento a partir de algún compuesto o se formó un compuesto a partir de sus elementos.

a) Al calentarse, un polvo azul se volvió blanco y perdió masa.

b) Un sólido blanco forma tres gases diferentes al calentarse. La masa total de los tres gases es igual a la del sólido.

c) Después de que un metal rojizo se coloca en la llama, se pone negro y su masa aumenta.

d) Un sólido blanco se calienta en presencia de oxígeno y forma dos gases. La masa total de los gases resulta ser la misma que la suma de las masas del sólido y del oxígeno.

15. Clasifica la información que se da en cada uno de los siguientes enunciados como cuantitativa o cualitativa, al igual que como relacionada con una propiedad física o una propiedad química.

a) Una muestra de un compuesto químico blanco tiene una masa de 1.345 g, y cuando se le coloca en agua que tiene un colorante rojo hace que la disolución se vuelva incolora.

b) Una muestra de litio metálico con una masa de 0.5 g se colocó en agua. El metal reaccionó con el agua para dar el compuesto hidróxido de litio más el elemento hidrógeno.

c) El compuesto químico etanol hierve a 79 °C.

d) Un compuesto químico que contiene plomo y azufre forma cristales amarillos brillantes en forma de placas.

e) Un litro de agua, teñida con un colorante púrpura, se hizo pasar a través de un filtro de carbón, el cual adsorbió el colorante, y el agua que pasó resultó incolora.

16. Da los nombres y símbolos de **a)** tres elementos que sean metálicos **b)** cuatro elementos que sean no-metálicos, y **c)** dos elementos que sean metaloides. En cada caso ubica estos elementos en la tabla periódica larga, dando el grupo y el período en el que se encuentran.

17. Da los nombres y símbolos de tres elementos metales de transición. Búscalos en una enciclopedia y lista los usos mencionados de cada uno de los tres elementos.

18. ¿Cuántos períodos de la tabla periódica cuentan con ocho elementos? ¿Cuántos tienen 18 elementos? ¿Cuántos tienen 32 elementos?

BIBLIOGRAFÍA

Atkins, P.W., Clugston, M.J., Frazer, M.J. y Jones, R.A.Y., *Chemistry. Principles and Applications*. Longman, Londres y Nueva York, 1988.

Bare, W.D., Bradley, T., y Pulliam, E., "An Improved Method for Students' Flame Test in Qualitative Analysis", *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 459.

Chang, R. *Química*, McGraw Hill, 4a edición, México, 1991.

Crosland, M.P., *Estudios históricos en el lenguaje de la química*, UNAM, México, 1988.

Garritz, A. y López-Ávalos, M., "La química colonial. Bartolomé de Medina y Andrés Manuel del Río", en *Química en México. Ayer, hoy y mañana*, Andoni Garritz compilador, Facultad de Química, UNAM, México 1991.

Lavoisier, A.L., *Tratado elemental de Química*, edición facsímilar de la traducción al español del original en francés hecha en la Nueva España en 1797, UAM-Xochimilco, México, 1990.

Salzberg, H.W., *From Caveman to Chemist. Circumstances and Achievements*, American Chemical Society, Washington, 1991.

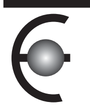
Vogel, A.I., *Química analítica cualitativa*, Editorial Kapelusz, 5a edición, 1974.

CAPÍTULO 3



El modelo atómico nuclear

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: **¿Existen los átomos? ¿Cómo son?**

Para Demócrito, en la época de los griegos, la idea del átomo era tan sólo una creación de la razón, un producto de la lógica humana no provisto de evidencia experimental. En esos tiempos no todos creían en la existencia de los átomos. Entre los incrédulos, Aristóteles se cuenta como el más famoso, como famosa fue su propuesta de los cuatro elementos que forman la materia: agua, aire, fuego y tierra.

La historia revela a Epicuro (341-270 a. de. n. e.), hombre moralista y bondadoso, como el último gran exponente griego del atomismo, cuyas enseñanzas fueron muy populares aún hasta la era romana. Los seguidores de Epicuro, conocidos como epicúreos, especialmente los epicúreos romanos de la última época, fueron sensuales en exceso, libertinos, aquellos que en las películas se representan como asiduos participantes en orgías y borracheras.

Tiempo después el cristianismo dominó Europa. El libertinaje, el ateísmo, la lujuria y con ellos el atomismo, se convirtieron en sinónimos de paganismo. Aproximadamente en el año 390 de. n. e. prenden fuego a la biblioteca monumental de Alejandría y con ello el atomismo desaparece por cerca de 1000 años.

Entre la idea de átomo de Demócrito y la de Dalton hay un lapso de siglos y una diferencia abismal. ¿Por qué resurge la idea del atomismo después de tanto tiempo de haber estado encubierta? ¿Qué evidencias hacían pensar que los átomos existían como la parte más pequeña de la materia? Veamos algunas.

La regularidad de las formas cristalinas llevaron a Hooke, en 1665, a deducir que éstas se deben al ordenamiento compacto de minúsculas partículas esféricas, que se apilan “como si fueran balas de cañón”. Hooke pensaba que la sal se disuelve en el agua porque el líquido no es continuo, es decir, porque posee espacios vacíos. Igualmente, cuando se mezclan un vaso de alcohol y uno de agua, se obtiene un volumen algo menor que la suma del de los dos vasos originales. Se pensaba que ello

se debía a que el alcohol se deslizaba en los huecos existentes en el agua. El olor a distancia de una carne asada o de un perfume eran una muestra más que hacía pensar acerca de la existencia de partículas que podían viajar hasta nuestro olfato. ¿Crees que se pueden utilizar estos testimonios para deducir o para estar seguro de que los átomos existen? Es decir, estos comportamientos de la materia, ¿son realmente evidencias de la presencia de átomos?

Y las leyes de las Proporciones Constantes y de las Proporciones Múltiples, a partir de las cuales se inspiró Dalton, ¿piensas que son pruebas irrefutables de la existencia de los átomos?

En 1954, Erwin Schrödinger, uno de los padres de la teoría atómica moderna, nos alerta:

> *El atomismo ha sido infinitamente fructífero. Pero cuanto más se piensa en él, menos se puede evitar pensar hasta qué punto se trata de una teoría verdadera. ¿Se basa de verdad exclusivamente en el objetivo de entender el mundo real que nos rodea? Incumbe a todos, creo yo, conservar una mente muy abierta respecto a las pruebas palpables de la existencia de partículas individuales.*

¿Qué tan abierta tienen la mente ahora los científicos con respecto a la existencia o inexistencia de los átomos? ¿Cuántas veces se ha explicado un experimento cuyos resultados son completamente inesperados, con la afirmación de que lo que pasa es que los átomos no existen? La respuesta ya la sabes: en ninguna ocasión.

A diferencia de la época de los griegos y los romanos, hoy nadie piensa que los átomos no existen. Creemos tener pruebas más que suficientes de su existencia. Sin embargo, nunca hay que perder de vista que detrás de toda investigación hay un investigador, un ser humano que interpreta, dirige, selecciona, decide y deduce, dentro del contexto de lo que él mismo cree y bajo la consideración de lo que es la teoría aceptada.

Bueno, y si existen los átomos, ¿de qué están constituidos? ¿Son realmente indivisibles como lo proponía Dalton? ¿Qué hace diferente a un átomo de un elemento al del otro? ¿Tienen los átomos una estructura compleja con múltiples componentes? ¿Cuáles?

ELECTRONES, PROTONES Y NEUTRONES

Los avances tecnológicos jugaron un papel muy importante para escudriñar la naturaleza y estructura del átomo de Dalton, supuestamente indivisible. De 1897 a 1932, a lo largo de 35 años, aparecieron tres partículas subatómicas: electrón, protón y neutrón. Para descubrir el electrón fue necesario aprender a manejar la energía eléctrica, la que se entendió finalmente como un flujo de electrones. En un tubo de rayos catódicos ocurrió el hallazgo de los rayos X, una forma de radiación de alta energía, el cual condujo al descubrimiento de la radiactividad y éste al modelo nuclear del átomo. Luego, mediante reacciones nucleares aparecieron el protón y el neutrón. Veamos el inicio de toda esta historia de aparatos y descubrimientos que se dio a fines del siglo XIX y principios del XX, a lo largo de la cual se plantearon diversos modelos sobre la estructura de los átomos.

Modelos y su utilización en ciencia

Imagina que te interesa conocer qué hay en una habitación a la que no puedes entrar. ¿De qué manera se te ocurriría conocer lo que hay dentro, si no puedes observarlo o tocarlo?

Quizá podrías pensar en una serie de acciones indirectas para obtener información, como escuchar los sonidos que se producen en el interior, tratar de percibir algún olor, inyectar alguna sustancia o usar ondas de ultrasonido. Después de obtener esos datos quizás estuvieras en posibilidad de formarte una imagen, o un **modelo**, de los objetos que hay dentro del cuarto.

Los científicos que han tenido el interés de conocer la naturaleza de los átomos se enfrentaron con dificultades iguales o semejantes. Los átomos son tan pequeños que no pueden ser observados o tocados directamente, por lo que es necesario realizar estudios indirectos de sus manifestaciones para obtener datos que permitan construir un modelo que los describa. Así fue como se hizo a principios del siglo XX y así es como se hace aún hoy.

Una vez sentado un modelo, éste se pone a prueba al obtenerse nuevos datos experimentales. Puede ocurrir que el modelo pase la prueba y logre explicar la evidencia reciente. Pero, si no puede, lo que se busca entonces es otra nueva representación, o sea, un modelo mejor.

Una de las primeras preguntas que hizo caminar a los científicos hacia la formulación de un modelo atómico fue precisamente la periodicidad de las propiedades de los elementos en la tabla de Mendeleiev. Recuerda que él acomodó en filas (períodos) y columnas (familias) a los elementos, en orden creciente de peso atómico y de acuerdo con su valencia. Si la valencia era la que marcaba la pauta de sus combinaciones y su reactividad, ¿qué es entonces lo que determina la valencia? ¿Por qué el oxígeno se combina con dos hidrógenos y el nitrógeno con tres?

Dalton estableció en su modelo que los átomos de elementos diferentes eran a su vez distintos. Pero ¿distintos en qué, mas allá de su peso? Es más, ¿por qué su peso es distinto? Era claro que el modelo atómico de Dalton, representación de un objeto indivisible, una esfera pequeña e indestructible, comenzaba a ser insuficiente. El átomo debería tener una estructura interna que permitiera explicar el comportamiento diferente de cada elemento.

A finales del siglo XIX, los resultados de los experimentos que vamos a describir revelaron la improcedencia del modelo de átomo indivisible de Dalton. Esto motivó el desarrollo de nuevos modelos que intentaron explicar las recientes evidencias.

> Los modelos nos permiten formar imágenes concretas de conceptos abstractos o de objetos minúsculos o muy lejanos para ser observados. Los científicos desarrollan modelos para explicar cosas que no pueden ver directamente. Los modelos están basados en construcciones mentales y teorías que, si son apropiadas, pueden verificar y predecir una gran cantidad de datos experimentales.

La teoría atómica es tal vez la mayor creación científica de todos los tiempos, una de las piezas maestras del pensamiento humano. Paso a paso se descubrieron las partículas que forman el átomo. Cada vez que se descubría una nueva se elaboraba un modelo de átomo más avanzado. A su vez, con cada nuevo modelo se intuía que tenía que haber partículas adicionales, las cuales se buscaban y muchas veces se encontraban. Otra vez se construían novedosos modelos, y así, hasta llegar a las teorías atómicas más modernas y complejas. A través de un camino de deducciones, experimentos, inferencias y conclusiones se va avanzando en el camino de describir algo que no se puede ver directamente.

Rayos catódicos y electrones

Es seguro que en la antigüedad nuestros ancestros habrán sentido descargas eléctricas debidas al frotamiento entre las superficies de dos materiales, de la misma manera que a no-



Figura 3.1
Los rayos son enormes descargas eléctricas.



Figura 3.2
Humprey Davy (1778-1829).
Descubridor de seis elementos químicos por electrólisis: sodio, potasio, magnesio, calcio, bario y estroncio. Estudió las propiedades medicinales de varios gases y propuso el empleo del óxido nitroso como anestésico. Ordenó por su conductividad a los metales, desde el mejor conductor, la plata; hasta el peor, el hierro. Hizo, en 1812, un descubrimiento técnico que evitó que el metano de las minas se incendiara con las lámparas de los mineros. También inventó la lámpara de arco.

sotros nos suceden cotidianamente fenómenos de electricidad estática al quitarnos la ropa o bajarnos de un auto. Mucho más sorprendidos quedarían después de ver los rayos de una tormenta, con la frustración de no entender qué es lo que estaba ocurriendo en el fenómeno.

Se atribuye el descubrimiento de la electricidad animal a Luigi Galvani hacia 1786, quien vio cómo se contraían los músculos de una rana muerta y colgada al entrar en contacto con dos metales diferentes.

Posteriormente, en 1800, Alessandro Volta desarrolló en Italia la primera batería que generaba corriente eléctrica a partir de una reacción química, en base precisamente a dos tipos de monedas de diferentes metales. ¿Qué tendría que ver esa electricidad con el átomo que por esa misma época propuso Dalton? Habría que esperar décadas para encontrar la respuesta.



Figura 3.3
Michael Faraday (1791-1867). Nace en Inglaterra, como uno de los 10 hijos de un modesto herrero. En 1812 se convierte en asistente del laboratorio de Humprey Davy, donde después alcanza tanta fama como éste. Hizo importantes descubrimientos, como métodos para licuar gases, descubrió el benceno, formuló las relaciones entre la intensidad de la corriente eléctrica y la transformación que produce en una reacción química de electrólisis, trabajó en el diseño del primer generador eléctrico y sentó las bases de la teoría moderna de la electricidad. A él se le debe el concepto de "campo".

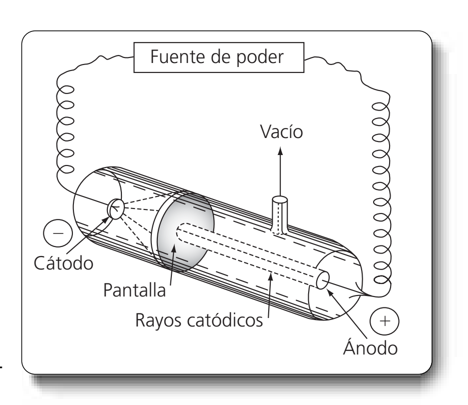


Figura 3.4
Tubo de Geissler clásico, tomado de un artículo de sir William Crookes, todo un personaje en la experimentación con rayos catódicos.

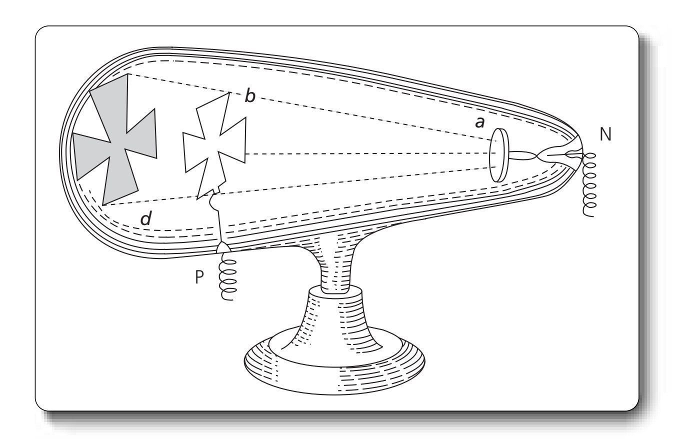


Figura 3.5
Tubo de rayos catódicos con un objeto en forma de una cruz de Malta. Dibujo tomado de los artículos publicados por sir William Crookes, en 1879.

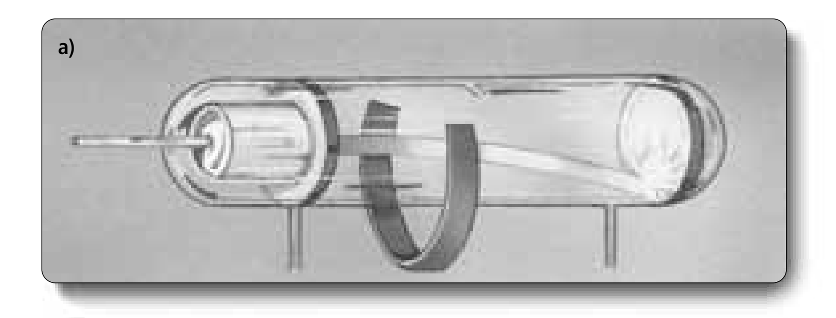
El siglo XIX estuvo repleto de experimentos eléctricos, como la electrólisis lograda en el mismo 1800 por Nicholson y Carlislie, que luego facilitó a Davy el hallazgo de varios nuevos elementos, así como los famosos trabajos de Michael Faraday en la década de 1830.

El trabajo de Faraday inspiró a Julius Plücker en la Universidad de Bonn para abandonar las matemáticas y dedicarse a la experimentación en física. Auxiliado por un soplador de vidrio excepcional —Heinrich Geissler, quien ideó la manera de evacuar hasta presiones muy bajas el gas dentro de un tubo de vidrio y sellarlo—, Plücker agregó dos electrodos metálicos a los extremos del "tubo de Geissler" para conectar el gas evacuado a una alta diferencia de potencial. Ambos observaron por primera vez un fenómeno luminoso en el interior del tubo, debido a una radiación aparentemente emitida del electrodo negativo que viajaba hacia el positivo.

Como al electrodo positivo se le llama **ánodo** y al conectado a la terminal negativa se le conoce como **cátodo**, a los rayos de Plücker se les llamó **rayos catódicos**.

En 1869, Johann Wilhelm Hittorf colocó diversos objetos al paso de los rayos catódicos y observó sus bien definidas sombras en la luminiscencia general producida por los rayos sobre el vidrio del tubo. Sin duda, los rayos viajaban en línea recta y salían del cátodo.

La pregunta fundamental era si esa radiación estaba formada por partículas con una carga eléctrica o eran simplemente un haz de luz. Para contestarla, William Crookes



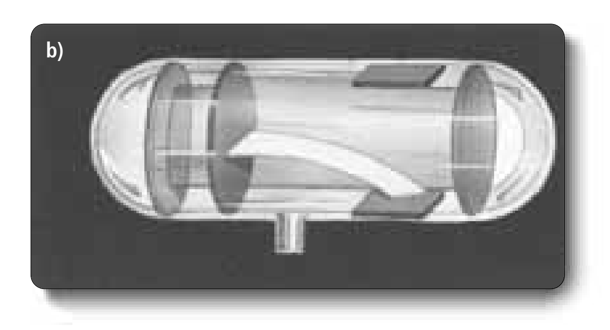


Figura 3.6
a) Tubo de rayos catódicos con un imán. No se observa bien que la trayectoria de los rayos dentro del campo magnético es circular, debido a la poca extensión del imán. **b)** Efecto de dos placas cargadas sobre la trayectoria de los rayos catódicos.

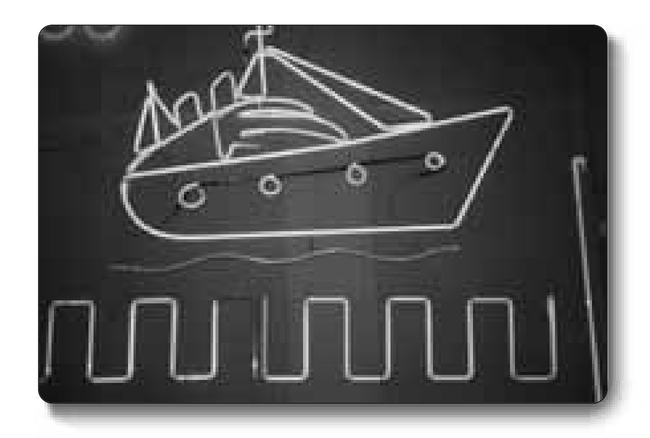


Figura 3.7
Los anuncios de neón son una aplicación de los rayos catódicos.

dispuso un imán cerca del tubo y notó que el haz era desviado, como se observa en la figura 3.6. Los campos eléctricos también desviaban las partículas de los rayos. Se trataba entonces de un haz de partículas cargadas y, por la trayectoria seguida ante los campos eléctricos y magnéticos, se concluyó que su carga era negativa.

> Recordemos una de las reglas fundamentales del comportamiento de las partículas cargadas:
> Cargas del mismo signo se repelen entre ellas.
> Cargas de signos diferentes se atraen entre sí.

Los rayos catódicos no podían estar constituidos por las moléculas cargadas del gas remanente en el tubo, pues los cálculos indicaban que no podrían viajar distancias tan grandes sin chocar con otras moléculas del gas, desviando su trayectoria rectilínea. ¿Qué eran entonces?

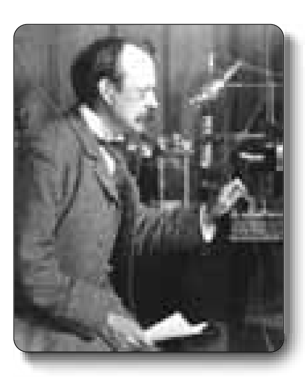


Figura 3.8
J.J. Thomson (1856-1940), mientras trabajaba con su tubo de rayos catódicos. El descubridor del electrón, en 1897, la partícula que fluía en los rayos catódicos y cuya relación carga/masa era de 1.7588×10^{11} C/kg.

Crookes era un mago con los tubos. Hizo múltiples experimentos vistosos, creando tubos con estrías luminosas, esplendores sinuosos y centelleantes chispas, que fueron los pioneros de los tubos de neón que años más tarde alumbrarían los establecimientos nocturnos y también serían un adelanto del aparato de televisión, las pantallas de las computadoras, los osciloscopios, los electrocardiógrafos y el radar, por citar algunos ejemplos.

El experimento de Thomson

A finales del siglo XIX, después del famoso hallazgo del pararrayos por Benjamin Franklin, hecho con una cometa y una llave, la electricidad era actora central en muchos experimentos, aunque todavía se desconocía su naturaleza.

En relación con los rayos catódicos, entre 1893 y 1897, al científico inglés Joseph John Thomson se le ocurrió una forma de determinar su naturaleza. Construyó un tubo de Geissler con una pantalla fluorescente al final del tubo, de tal manera que brillara al golpear sobre ella los rayos. En ausencia de interacciones, el haz se movía en línea recta, por lo que el brillo en la pantalla se producía al centro de la misma.

Joseph John colocó además un campo magnético en el interior del tubo, que provocaba que el haz de partículas se desviaran hacia otro punto de la pantalla (ver figura 3.9b). Adicionalmente, insertó un campo eléctrico formado por dos láminas metálicas cargadas, una positiva y otra negativamente, hasta obtener la disposición que se muestra en la figura 3.9a). Si sólo se conectara el campo eléctrico, las partículas del haz serían repelidas por la placa negativa *superior* y atraídas por la placa positiva *inferior,* llevando el haz hacia *abajo*.

Supongamos que el haz de rayos catódicos fuera desviado primero hacia arriba por el campo magnético. Entonces, Thomson variaba poco a poco la intensidad del campo eléctrico entre las placas, haciendo bajar paulatinamente el punto de llegada a la pantalla, hasta que el haz arribaba al centro de la misma (ver figura 3.9). En ese momento, la fuerza ejercida por el campo magnético (hacia arriba) sobre las partículas se igualaba con aquélla debida al campo eléctrico (hacia abajo).

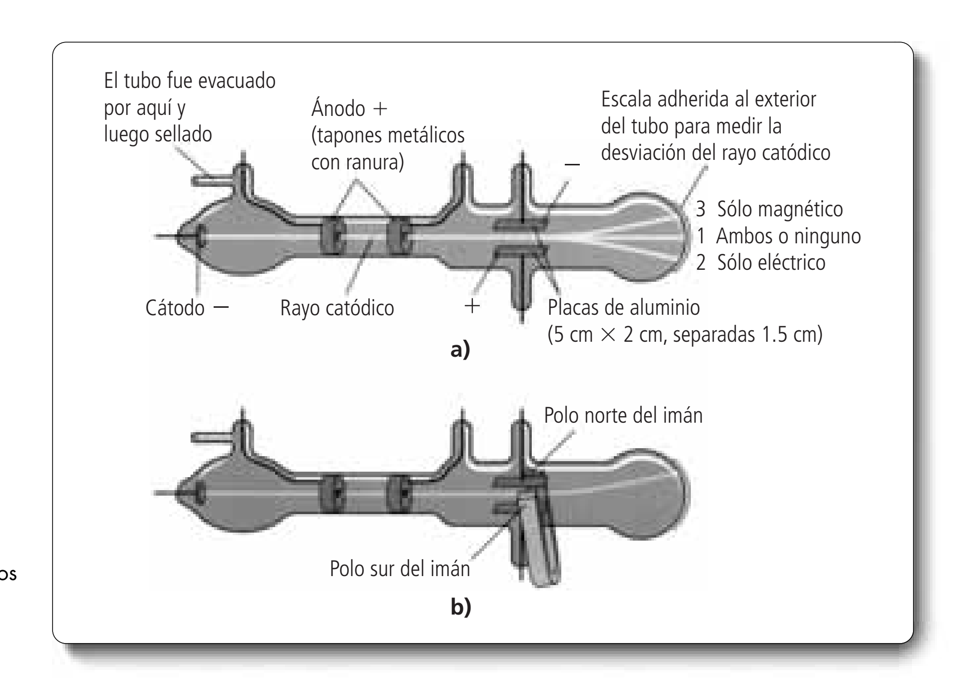


Figura 3.9
Esquema del tubo de rayos catódicos de Thomson, **a)** las placas cargadas y **b)** con el imán.

Esta igualación de fuerzas permitió a Thomson escribir una ecuación de la que obtuvo el cociente de la carga, *e*, entre la masa, *m*, de las partículas de los rayos catódicos, con sólo medir la naturaleza de la trayectoria circular en el campo magnético y la magnitud de ambos campos cuando se lograba el equilibrio.

Después de experimentar con electrodos formados por distintos metales y con diversos gases en el interior del tubo, los resultados del cociente *e/m*, eran prácticamente constantes. El resultado actualmente conocido de *e/m* es:

$$e/m = 1.7588 \times 10^{11} \text{ Coulombs sobre kilogramo} \tag{3.1}$$

En ese tiempo se sabía que ese mismo cociente para el ion hidrógeno, H^+, era 1837 veces mayor:

$$(e/m)_{H^+} = 9.5724 \times 10^7 \text{ C/kg} \tag{3.2}$$

El 30 de abril de 1897, Thomson anunció confidencialmente sus resultados en una reunión de la Institución Real Inglesa:

> *. . . el cociente de la carga a la masa de los constituyentes de los rayos catódicos es por lo menos 1000 veces mayor que el correspondiente al ion hidrógeno, el átomo más ligero conocido.*

En efecto, después del refinamiento de las mediciones, hoy sabemos que el dato de la ecuación (3.1) es 1837 veces mayor que el de la (3.2). La conclusión sorprendente es que si ambas partículas poseían la misma carga, la masa de las de los rayos catódicos era 1837 veces menor que la del ion más ligero, el H^+. Luego dichas partículas eran más ligeras que cualquier átomo, eran partículas subatómicas.

Meses más tarde, Joseph John Thomson escribía:

> *No hay escapatoria a la conclusión que los rayos catódicos son cargas de electricidad negativa portadas por partículas materiales... En los rayos catódicos tenemos materia en un nuevo estado, en el cual la subdivisión de la materia va mucho más allá que en el estado gaseoso ordinario. Esos portadores eléctricos son cierto tipo de átomos primordiales a los que llamaré «corpúsculos», por brevedad.*

Por estos experimentos, a Thomson se le reconoce como el descubridor de la primera partícula subatómica, la que posteriormente recibió el nombre de **electrón**.

> El electrón es una partícula subatómica que tiene carga eléctrica negativa.

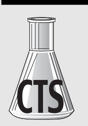
Varios años después del descubrimiento del electrón, en 1911, el estadounidense Robert Millikan obtuvo el valor certero de su carga. El dato actual correspondiente es:

$$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \tag{3.3}$$

Si despejamos la masa del electrón de la ecuación (3.1) y sustituimos el valor de la carga de la (3.3), podemos obtener la masa de un electrón:

$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \tag{3.4}$$

La que, comparada con la masa del protón, 1.67265×10^{-27} kg, resulta ser 1837 veces menor.



CTS Industrial:
La televisión

Acostumbrados a ella, la televisión ha dejado de sorprendernos como invento, pero no deja de ser una maravilla de la tecnología. Deteniéndonos a pensar, podremos darnos cuenta de que no debe ser sencillo mandar una imagen con sonido a través de continentes separados por distancias enormes.

La televisión, sabemos, es un dispositivo capaz de transmitir imágenes visuales y sonidos a distancia, a través de diversos canales de comunicación. La señal de televisión comienza con la conversión de una imagen y su sonido tomada por una cámara en un código electrónico. La señal electrónica se imprime entonces en ondas de radio de alta frecuencia para ser transmitida. Después de la transmisión, el aparato receptor, esa antena que tienes en tu casa, recibe la señal, y el aparato de televisión casero la separa y la amplifica.

La señal pasa al tubo de la imagen, que rehace la original delante de nuestros ojos. Para ello utiliza un bombardeo de electrones que chocan con una pantalla cubierta de una o más sustancias fluorescentes. De manera similar al tubo de rayos catódicos, la imagen se forma a partir de los electrones que salen del cátodo y que son dirigidos a diferentes puntos de la pantalla. Cuando llegan muchos electrones al mismo punto, éste se ve claro. Si son pocos, se ve oscuro.

El haz de electrones cruza a lo largo de la pantalla en líneas horizontales (525 líneas por figura en América y 625 en Europa). En una fracción de segundo, el "cañón electrónico" recorre la pantalla y nos muestra una imagen fija. En la figura 3.10 se observa un diagrama del cinescopio de una televisión. El voltaje entre el cátodo y la primera rejilla es variable, y determina el número de electrones que salen del cañón en un momento dado. El director del cañón es un complicado sistema de campos eléctricos y magnéticos que logra que el haz recorra línea por línea la pantalla en un treintavo de segundo. Como la retina humana retiene lo percibido durante un décimo de segundo, y el tiempo que le toma al cañón dibujar la imagen es más corto, lo que detectamos es una animación aparentemente continua, como en el cine.

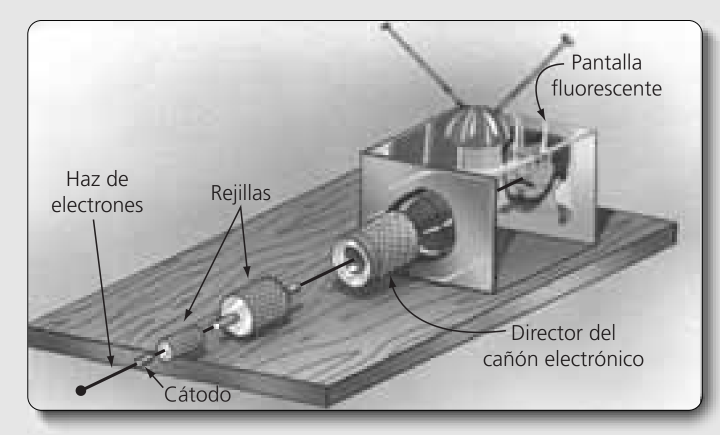


Figura 3.10
Cinescopio de la televisión, después de todo, un tubo de rayos catódicos.

El protón

Los átomos no tienen una carga neta, es decir, son eléctricamente neutros. Con el descubrimiento del electrón, una partícula negativa que formaba parte de la materia, comenzó a ser evidente que tendría que haber partículas con carga positiva que también deberían formar parte del átomo.

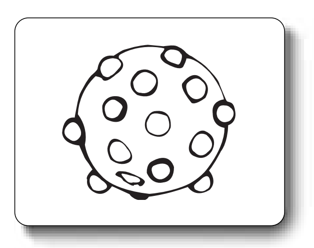


Figura 3.11
Modelo atómico de Thomson. Pensó que los electrones estaban inmersos en una especie de pasta de materia con carga positiva. Su modelo se conoció como el del "panqué con pasas".

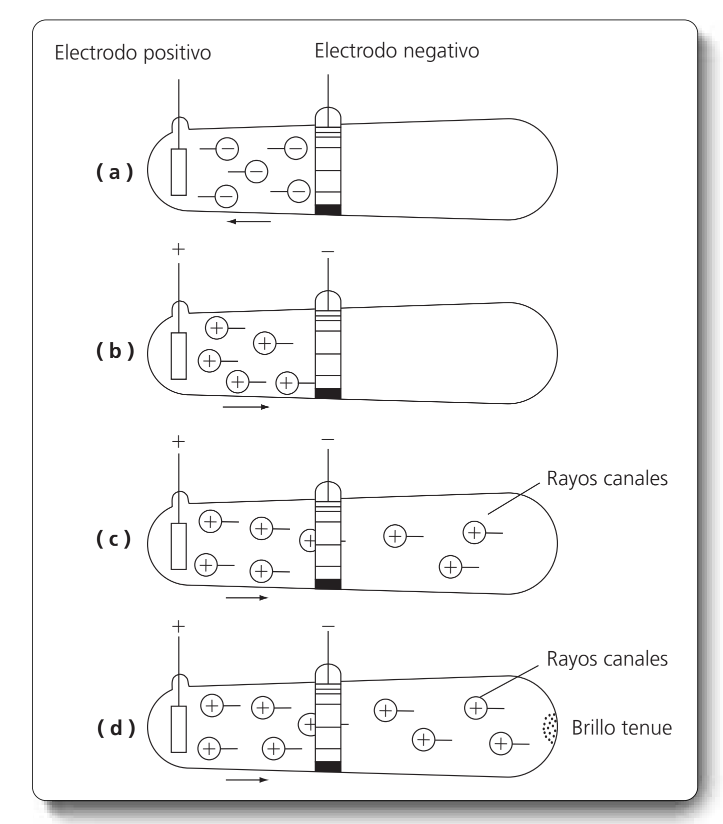


Figura 3.12
Rayos canales. **a)** En un tubo de rayos catódicos los electrones viajan del cátodo al ánodo. **b)** En su trayectoria pueden chocar con átomos o moléculas del gas remanente en el tubo. La colisión da por resultado iones positivos, que tienden a viajar ahora hacia el electrodo negativo. **c)** Como el cátodo está horadado, algunos iones acelerados lo atraviesan, y **d)** forman los rayos canales, que se detectan en la otra pared del tubo.

Con esto en mente, Joseph John Thomson y William Thomson Kelvin, conocido también como "lord Kelvin", fueron capaces de formular, en 1902, un primer modelo para el átomo de Dalton. Imaginaron el átomo como un panqué con pasas. El panqué representaba la carga positiva y contenía la mayor parte de la masa del átomo, mientras que las pasas eran los electrones, que estaban uniformemente distribuidos a lo largo del panqué, para que todo el átomo fuera eléctricamente neutro.

Antes de la determinación de *e/m*, ya se habían detectado partículas cargadas positivamente en un tubo de rayos catódicos, los llamados rayos positivos o **rayos canales**. E. Goldstein tuvo la idea genial en 1886 de colocar un cátodo horadado en uno de estos tubos. Encontró que, en la dirección contraria a los rayos catódicos, fluía una corriente de electricidad positiva (ver la explicación en la figura 3.12).

Nuestro amigo Thomson tomó nuevamente sus tubos, pero ahora para estudiar los rayos canales de la figura 3.12, a los que aplicó un sistema similar de campos eléctrico y magnético. Pudo encontrar toda una serie diferente de trayectorias, debidas a las diversas

relaciones entre la carga y la masa de los iones positivos formados. Para que entendamos esto, pensemos en que el gas remanente en el tubo es CO_2. Thomson encontró trayectorias diferentes que luego pudo atribuir a los iones CO_2^+, CO^+, C^+, O^+, C^{2+} y O^{2+}.

Pero la cosa no quedó allí. Cuando el gas del tubo era neón es decir, un solo elemento, Thomson obtuvo de todas maneras dos trayectorias. Como si existieran átomos de neón de dos diferentes masas, una de ellas 10% mayor que la del otro. Había descubierto los **isótopos**, en 1913, lo cual fue confirmado por F. W. Aston en ese mismo año, tema que abordaremos un poco más adelante.

Años más tarde, al utilizar H_2 como gas en el tubo, se formaban los iones H_2^+ y H^+ que, por ser los más ligeros, sufrían fuertes desviaciones al pasar por los campos eléctricos o magnéticos. Era claro que la colisión de los electrones de los rayos catódicos podía ionizar ya sea una molécula de H_2 o formar iones H^+, o sea, átomos de hidrógeno desprovistos de su electrón.

Con esto formuló que los iones de hidrógeno positivos eran, de hecho, partículas subatómicas que tenían la misma carga que el electrón pero signo contrario. Hubo que esperar hasta cerca de 1920 para que el ion hidrógeno positivo fuera identificado sin lugar a dudas, denominándosele **protón**, una partícula positivamente cargada que se encuentra en todos los átomos.

> El protón es una partícula subatómica positivamente cargada con una masa alrededor de 1840 veces mayor que la del electrón.

El neutrón

En 1932, tiempo después, otro físico inglés, James Chadwick, confirmó la existencia de otra partícula subatómica de la que se tenían múltiples sospechas: el **neutrón**. Los neutrones son partículas subatómicas que no tienen carga eléctrica, y cuya masa es casi igual a la de los protones.

> El neutrón es una partícula subatómica que no tiene carga eléctrica. Su masa es casi igual a la del protón.

En la tabla siguiente se presentan algunas propiedades de las tres partículas subatómicas. Es importante notar que el protón no es el gemelo positivo del electrón, debido a la enorme diferencia entre sus masas.

Tabla 3.1
Propiedades de las partículas subatómicas

Partícula	Símbolo	Carga eléctrica relativa	Masa relativa al protón	Masa (kg)
Electrón	e^-	1−	1/1840	9.11×10^{-31}
Protón	p^+	1+	1	1.67×10^{-27}
Neutrón	n^0	0	≈1	1.67×10^{-27}

Con esto, los ladrillos fundamentales de todos los átomos habían sido descubiertos: los electrones, los protones y los neutrones. Quedaba la pregunta de cómo acomodarlos en el átomo ¿Estarían todos juntos como una pelota hecha de pelotas?

Vale la pena aclarar que, de alguna manera, la teoría atómica de Dalton tiene validez aún: la materia está formada en efecto por átomos; los átomos de diferentes elementos son distintos entre sí; seguimos con la idea de que en una reacción química los átomos se enlazan, se separan o se reacomodan. La diferencia fundamental entre el modelo de Dalton y los modelos modernos está en la posibilidad de dividir el átomo en partes más pequeñas.

LA RADIACTIVIDAD Y EL MODELO NUCLEAR DEL ÁTOMO

La manera como los electrones se encontraban dispuestos en el interior de los átomos y de qué forma se presentaba la carga positiva en ellos constituyó una búsqueda de muchos años, que se inició con el descubrimiento de los rayos X en 1895, o sea, dos años antes de la aparición de los mismos electrones.

Descubrimiento de los rayos X

Wilhelm Conrad Röntgen solía trabajar con rayos catódicos. Para observarlos mejor trabajaba en completa oscuridad. Al colocar un objeto metálico en la trayectoria de los rayos, el 8 de noviembre de 1895, observó que, fuera del tubo, un papel impregnado con un reactivo fosforescente brillaba misteriosamente. Este efecto no podía ser causado por los rayos catódicos, confinados al interior del tubo, ya que éstos sólo son capaces de desplazarse unos centímetros en el aire. Tenía que tratarse de un nuevo tipo de rayos, desconocidos hasta ese momento.

Röntgen llamó a este asombroso descubrimiento **rayos X**, ya que nunca pudo deducir de sus experimentos la naturaleza de dichos rayos. Ahora sabemos que no están constituidos por partículas materiales, como los rayos catódicos, sino que son una forma de radiación electromagnética de alta energía. El 28 de diciembre de 1895 entregó un manuscrito con el informe de sus resultados, que incluía una radiografía de la mano de su esposa. Röntgen recibió en 1901 el primer Premio Nobel de Física, una vez que la radiografía comercial había demostrado su enorme utilidad médica.



Figura 3.13
Wilhelm C. Röntgen (1845-1923). Descubridor de los rayos X y de su aplicabilidad en la radiografía.



Figura 3.14
Carátula de un reloj en la oscuridad, que muestra las agujas con un material fosforescente.

La radiactividad

Pocos meses después, en 1896, el científico francés Henri Becquerel hizo un descubrimiento igualmente deslumbrante. Él estudiaba sustancias que emiten luz después de exponerlas a la luz solar. A este fenómeno se le conoce como **fosforescencia**.

> Hay sustancias luminiscentes que emiten luz visible después de ser estimuladas por luz ultravioleta u otro tipo de radiación. Si la emisión ocurre inmediatamente después de la absorción, el fenómeno se conoce como fluorescencia. Si dura un período largo se le llama fosforescencia.

Después del anuncio de Röntgen sobre los rayos X, Becquerel decidió investigar si las sustancias fosforescentes emitían rayos similares.

Trabajaba con un mineral fosforescente de uranio, al que sometía a la luz solar y colocaba luego encima de una película fotográfica protegida de la luminosidad con papel negro. Cuando reveló la placa fotográfica encontró revelada en ella la imagen del mineral. Asumió inicialmente que la fosforescencia del mineral sí producía rayos X.

Días después, Becquerel no pudo repetir el experimento debido al clima lluvioso. Encerró entonces el uranio y las placas fotográficas en un cajón durante varios días. Cuando pasaron las lluvias, reveló las placas por casualidad, antes de repetir el experimento. Aunque esperaba no encontrar nada en ellas, ya que el uranio no había sido expuesto a la luz solar, su sorpresa fue ver nuevamente la imagen del mineral de uranio en la película.

Después de muchos experimentos, una estudiante brillante de Becquerel, Marie Curie, dedujo que la radiación provenía del uranio mismo y que no tenía nada que ver con la fosforescencia. Curie concluyó que la radiación emitida por el uranio era un nuevo fenómeno, al que se conoció posteriormente como **radiactividad**. Luego encontró que todos los materiales que contenían uranio mostraban el fenómeno e identificó a otros elementos con esa característica, como el polonio y el radio, así como el radón. Becquerel, Marie Curie y su marido Pierre Curie recibieron el Premio Nobel de Física en 1903. Marie recibió en 1911 el de Química por su concienzudo y minucioso trabajo de separación en minerales con el descubrimiento de nuevos elementos radiactivos.



Figura 3.15
Foto de una bomba de cobalto radioactivo, utilizada para atacar las células cancerosas de tumores.

Tipos de emisiones radiactivas

Hoy sabemos que la radiactividad es una emisión espontánea de radiación proveniente de los núcleos de los átomos.

Gracias a los experimentos de Ernest Rutherford, en 1900 se conocían tres tipos de emisiones radiactivas: radiaciones alfa, beta y gamma.

La **radiación alfa** consiste en iones del elemento helio, He^{2+} (o partículas alfa, ver figura 3.17) que se mueven a gran velocidad y que no poseen electrones. Las partículas

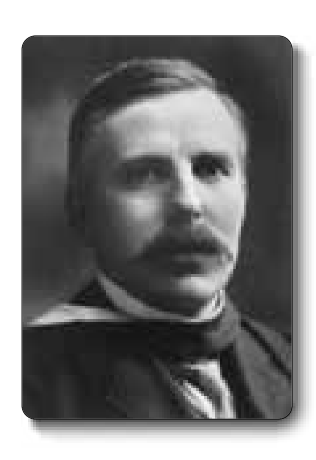


Figura 3.16
Ernest Rutherford (1871-1937). Nació en Nueva Zelanda, donde realizó incluso estudios universitarios. Es becado para estudiar en la Universidad de Cambridge, Inglaterra. Trabajó con J.J. Thomson y luego con Becquerel. Descubrió la diferente naturaleza de las tres radiaciones emitidas por los materiales radiactivos y estudió las transformaciones químicas que sucedían por la radiactividad. En 1908 fue distinguido con el Premio Nobel de Química, antes de que propusiera, en 1911, el modelo nuclear del átomo.

alfa, o núcleos de helio como luego se conocieron, se emiten aproximadamente a una velocidad de un décimo de la de la luz.

La **radiación beta** consiste en electrones emitidos a grandes velocidades, a menudo cercanas a la de la luz. Debido a su alta velocidad, éstos tienen mayor energía cinética que los electrones de los rayos catódicos.

La **radiación gamma** es una forma de radiación electromagnética similar a los rayos X, pero todavía con mayor energía. Toda la radiación electromagnética, incluyendo la radiación gamma, viaja a través del espacio vacío a la velocidad de la luz, no tiene masa y no tiene carga eléctrica.

Los tres tipos de radiación se pueden distinguir por su capacidad de penetrar en la materia. Las partículas alfa tienen una penetración limitada, pues se pueden detener con un pedazo de papel o con la ropa. La radiación beta puede detenerse sólo con placas metálicas delgadas. La radiación gamma penetra mucho más, ya que se necesitan varios centímetros de plomo, o una placa gruesa de concreto para detenerla por completo.

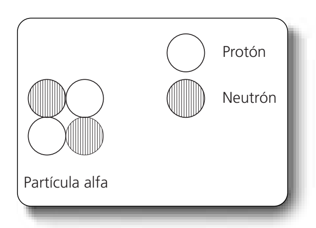


Figura 3.17
Esquema de una partícula alfa como la conocemos hoy, con dos protones y dos neutrones.

Con ayuda de Johanes Hans Wilhelm Geiger, que había inventado un aparato (el contador Geiger) para determinar la actividad de estos materiales, Rutherford concluyó en 1900 que el fenómeno ocurría mediante un decrecimiento exponencial de la actividad radiactiva. Pero ¿a qué nos referimos con una actividad que decae exponencialmente?

Se dice que una población crece de manera exponencial cuando al cabo de un cierto intervalo de tiempo se ha duplicado y, si se vuelve a esperar nuevamente ese tiempo vuelve a ocurrir la duplicación, alcanzándose cuatro veces la población original (ver la figura 3.19). De manera similar, el decrecimiento exponencial de la actividad radiactiva implica que después de cierto tiempo, conocido como tiempo de vida media, sólo queda la mitad de los núcleos radiactivos iniciales.

Podríamos hacer una analogía con monedas. Imagínate que tienes 128 monedas con la cara hacia arriba (átomos radiactivos). Después de lanzarlas al aire, en promedio quedarán unas 64 con la cara hacia abajo (átomos ya inactivos) y la otra mitad cara arriba. Si vuelves a tomar éstas y las lanzas, ahora serán alrededor de 32 las monedas cara arriba. Cada lanzamiento de las monedas es el equivalente a un tiempo de vida media y cada vez que ocurre se presenta una mitad menos de monedas con cara arriba (la mitad de los átomos se vuelve inactiva).

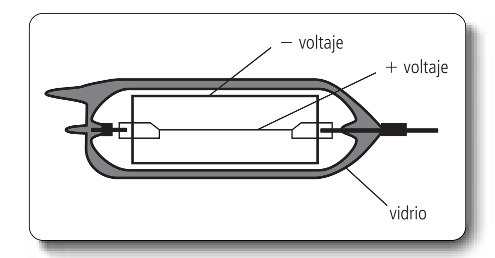
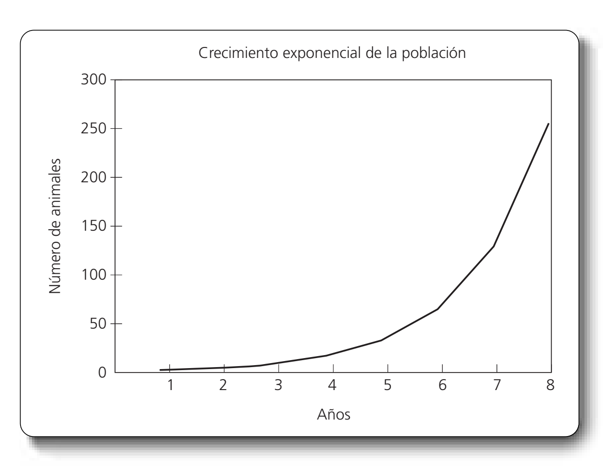


Figura 3.18
Contador Geiger. El aparato detecta la actividad de una muestra radiactiva por su efecto ionizante sobre el gas que se encuentra en el interior del tubo.



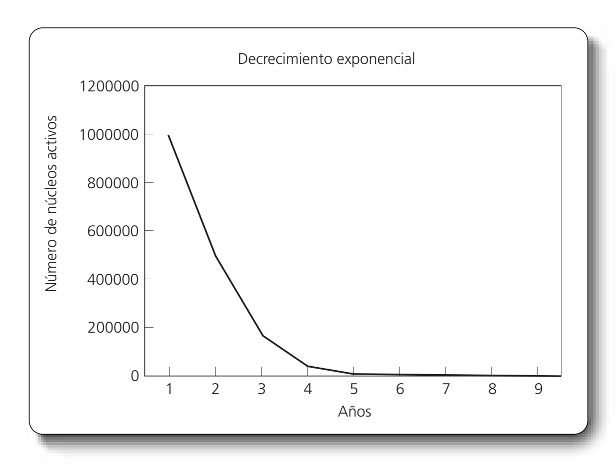


Figura 3.19
a) Crecimiento exponencial de la población. Si cada año se duplica el número de habitantes y ninguno muere, tendríamos una gráfica como ésta. **b)** Decrecimiento exponencial. Cada cierto intervalo de tiempo, la actividad de los materiales radiactivos decae a la mitad. En este caso mostramos un supuesto material radiactivo con un tiempo de vida media de un año.

El experimento de Rutherford

Después de tener éxito con sus trabajos sobre radiactividad, por los cuales recibió el Premio Nobel de Química en 1908, Rutherford reconoció que las partículas alfa podían utilizarse para saber más acerca del átomo. En 1909, con sus alumnos Geiger y Marsden, llevaron a cabo un experimento para poner a prueba el modelo atómico de los Thomson.

El experimento de Rutherford se muestra en la figura 3.20. Como se observa, se utilizaron partículas alfa emitidas por un elemento radiactivo para bombardear láminas delgadas de oro, platino o cobre. La fuente de partículas alfa era radio o polonio, colocado dentro de una caja de concreto. Con esto las partículas alfa solamente podrían salir por un pequeño orificio de la caja, en forma de un haz.

Alrededor de la placa metálica colocaron una pantalla fluorescente, para detectar las partículas alfa después de que éstas hubieran interactuado con la lámina metálica. Igual que los electrones en los rayos catódicos, las partículas alfa sólo producen una pequeña marca de luz cuando pegan sobre la pantalla fluorescente.

Lo que Rutherford esperaba observar, basándose en el modelo atómico de Thomson, era que las partículas alfa, positivamente cargadas, fueran uniformemente repelidas por las cargas positivas uniformemente distribuidas del átomo. Esto implicaba que el haz de partículas alfa pasaría por la lámina metálica con una pequeña desviación.

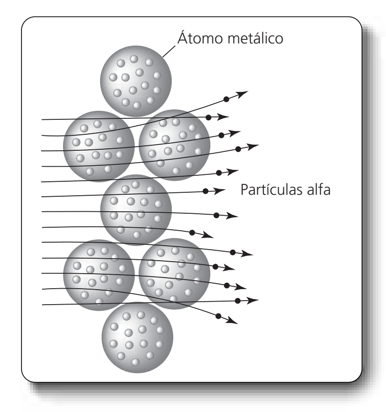


Figura 3.21
Dibujo de lo que esperaba Rutherford con el átomo de Thomson.

Lo que Rutherford encontró fue que la mayoría de las partículas alfa pasaban a través de la lámina y pegaban en la pantalla fluorescente en el punto en línea recta (O) de la figura 3.20. Algunas partículas alfa se desviaban en pequeños ángulos, marcado por el ejemplo en A, pero ligeramente desviados de la trayectoria rectilínea. El resultado sorprendente fue que algunas pocas partículas alfa se desviaban con grandes ángulos, golpeando la pantalla en puntos

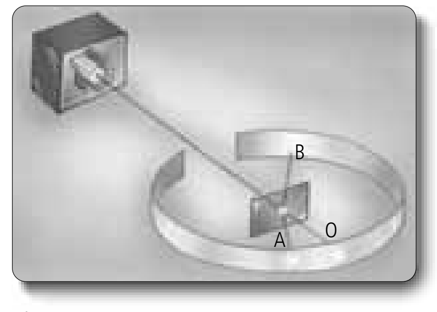


Figura 3.20
Experimento de Rutherford.

como el B en la figura. Rutherford, asustado y sorprendido por los resultados, describió su sorpresa con las siguientes palabras:

> *Es tan increíble como si al disparar una granada de 15 pulgadas sobre una hoja de papel higiénico, ésta rebotara y le golpeara a uno mismo.*

El átomo nuclear

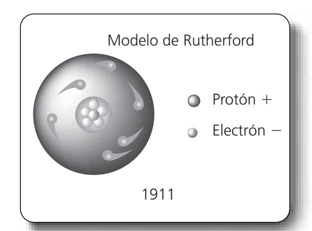


Figura 3.22
Dibujo del modelo atómico de Rutherford.

El modelo de Thomson no podía explicar el comportamiento de las partículas alfa. Rutherford pensó que la única explicación para que las partículas alfa fueran repelidas a grandes ángulos era que, en el átomo, tenía que haber un centro muy pequeño y denso de carga positiva. Este centro, llamado **núcleo**, debería contener los protones de los átomos.

Rutherford propuso que toda la carga positiva del átomo, y más del 99.9 % de su masa estaban localizados en el núcleo. Los electrones en este modelo del átomo se mueven alrededor del núcleo, como las abejas en un enjambre.

Con el modelo de Rutherford se obtuvo la explicación al experimento de las partículas alfa. La mayor parte de las partículas alfa pasaban a través de la lámina sin desviarse, dado que la carga positiva de los átomos estaba concentrada en el núcleo y podían pasar sin interactuar prácticamente con él. Algunas partículas alfa que pasaban cerca del núcleo eran ligeramente desviadas. Ocasionalmente, una partícula alfa chocaba casi frontalmente con el núcleo y entonces era fuertemente repelida.

Rutherford fue capaz de estimar el tamaño del núcleo al medir la fracción de las partículas alfa que eran desviadas y los ángulos de desviación. Su resultado sorprendente de alrededor de 1×10^{-14} m para el radio del núcleo contrastaba enormemente con el radio de los átomos, que se conocía como algo alrededor de 1×10^{-10} m. Es decir, el núcleo era 10,000 veces más pequeño que el átomo mismo, como una canica respecto a una cancha de fútbol. En efecto, la mayor parte del espacio atómico, en donde viajaban los electrones, era prácticamente espacio vacío.

Figura 3.23
Dibujo de la explicación del experimento de Rutherford utilizando su modelo atómico.

Rutherford asumió que los electrones se movían a grandes velocidades alrededor del núcleo. Sin embargo, de acuerdo con las leyes de la física, los electrones en movimiento tendrían que irradiar energía, lo que les haría perder velocidad hasta finalmente colapsarse sobre el núcleo. En el capítulo 12 sabremos de los nuevos descubrimientos y teorías que permitieron resolver el dilema de Rutherford, y que nos llevarán a nuevos modelos atómicos. Repetimos que la rectificación de los modelos cuando se obtienen nuevos datos experimentales es uno de los procesos fundamentales en ciencia.

El modelo atómico de Rutherford consideraba que el átomo estaba formado por protones, en el núcleo, y electrones, a su alrededor. Sin embargo, los datos de los pesos atómicos de los elementos no se podían explicar solamente con este modelo, ya que la diferencia entre el átomo de un elemento y el del siguiente sería la presencia de un protón más en el núcleo. Sin embargo, los pesos atómicos estimados resultaban menores que los reales, por lo menos por un factor de dos.

En 1920, Rutherford propone que en el núcleo existen partículas neutras, con la misma masa que el protón lo cual, además de justificar la diferencia correcta en los pesos atómicos de los elementos, da lugar a la explicación de la existencia de isótopos, como veremos. Las partículas neutras, por no tener carga eléctrica, eran difíciles de detectar. La proposición de su existencia se dio primero por inferencia y luego se confirmó por observación directa.

En 1932, Frédéric Joliot y su esposa, Irène Joliot-Curie (ella era la hija de Pierre y Marie Curie), realizaban experimentos de bombardeo de berilio con partículas alfa. Observaron que el berilio emitía un tipo raro de radiación neutra. Cuando esta radiación interactuaba con hidrógeno se emitían protones. Ellos pensaron que la radiación era gamma,

pero James Chadwick propuso que se trataba de los anhelados neutrones, postulados durante más de una década, pero cuya existencia no había sido confirmada experimentalmente.

> Así, el **núcleo** de los átomos está formado por protones y neutrones, tiene carga positiva y ocupa un volumen muy pequeño del átomo. La mayor parte del volumen atómico es el espacio en el que se mueven los ligeros electrones.

Dado que la densidad se define como la masa entre el volumen, una masa muy grande entre un volumen muy pequeño se traduce en una densidad muy grande; el núcleo es la parte más densa del átomo.

Número atómico y número de masa

Número atómico

$^{39}_{19}K$

Número de masa

Figura 3.24
Esquema de elemento con el número atómico como subíndice a la izquierda y el número de masa como superíndice.

Las diferencias entre los átomos de diferentes elementos están en el número de protones y electrones que contienen. En la tabla 3.2 se presentan las partículas presentes en los núcleos estables de los primeros seis elementos de la tabla periódica. El nombre del elemento cambia con el número de protones en el núcleo, o **número atómico**. Así, el boro es distinto del carbono porque el primero tiene cinco protones y cinco electrones, mientras que el segundo tiene seis. Vemos, adicionalmente, que existen dos diferentes átomos de hidrógeno, al variar en ellos el número de neutrones. El número que se escribe a continuación del nombre del elemento es el llamado **número de masa**, la suma de los protones y neutrones que contiene su núcleo.

> El número atómico es el número de protones que hay en el núcleo de los átomos.
> El número de masa es la suma del número de protones y neutrones en el núcleo.

El número atómico y el número de masa se pueden incluir a la izquierda en el símbolo de un elemento. Por convención, el número atómico se escribe abajo y el número de masa se escribe arriba, como se observa en la figura 3.24.

Tabla 3.2
Núcleos estables de los seis primeros elementos.

Nombre	Símbolo	Número de protones	Número de neutrones	Número de masa	Número de electrones
Hidrógeno-1	H	1	0	1	1
Hidrógeno-2	H	1	1	2	1
Helio-3	He	2	1	3	2
Helio-4	He	2	2	4	2
Litio-6	Li	3	3	6	3
Litio-7	Li	3	4	7	3
Berilio-9	Be	4	5	9	4
Boro-10	B	5	5	10	5
Boro-11	B	5	6	11	5
Carbono-12	C	6	6	12	6
Carbono-13	C	6	7	13	6

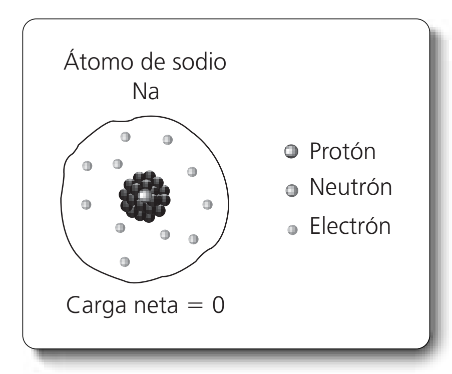


Figura 3.25
Modelo atómico con neutrones en el núcleo.

Una vez descubierta la forma en que están formados los átomos, el camino natural era volver a la tabla periódica y relacionar las propiedades de los elementos con su estructura atómica.

El número de protones o número atómico marca el lugar progresivo que ocupa el elemento en la tabla periódica, la que originalmente los mantenía ordenados por su peso atómico (salvo las excepciones que tuvo que hacer Mendeleiev, quien sin conocer los números atómicos de telurio y yodo, o de cobalto y níquel, los ordenó correctamente a pesar de que el peso atómico decrecía del primero al segundo). El hidrógeno tiene un protón y va primero, le sigue el helio con 2 protones, el litio con 3 y así hasta el último elemento descubierto. De esta manera, los elementos están acomodados en la tabla periódica en orden creciente de su número atómico. Al pasar de un elemento al siguiente, el número atómico crece en una unidad.

Ahora bien, ¿por qué el ordenamiento creciente de los números atómicos coincide con el arreglo basado en la valencia hecho por Mendeleiev a lo largo de los períodos? ¿Qué factor electrónico o nuclear es el responsable de la valencia? A esto nos acercaremos en el siguiente capítulo.

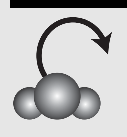
Isótopos

Relatamos un poco más arriba el descubrimiento de los isótopos por Joseph John Thomson y luego su explicación en virtud de que poseen el mismo número atómico, pero diferente número de masa.

> Los isótopos son átomos del mismo elemento, es decir con el mismo número de protones, que tienen diferente número de neutrones y, por tanto, distinto valor del número de masa y, también, diferente masa atómica.

El berilio o el flúor tienen un único isótopo estable, pero muchos elementos aparecen en la naturaleza en diversas formas isotópicas. Por ejemplo, el hidrógeno presenta dos y el estaño nueve isótopos estables.

Se conoce como **núclido** a cada núcleo con un número dado de protones y neutrones. Por ejemplo, el oxígeno-16 es un núclido con ocho protones y ocho neutrones. Hasta hoy se han descubierto aproximadamente 1500 núclidos diferentes. De éstos, sólo 264 son estables, lo que quiere decir que no emiten radiación espontáneamente. La estabilidad de los núclidos depende parcialmente de la relación entre el número de neutrones y protones en el núcleo, como se verá en el capítulo 12.

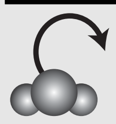


TE TOCA A TI:
Número y masa atómica

Copia en una hoja la tabla 3.3 y llénala:

Tabla 3.3

Nombre del elemento	Símbolo	Número de protones	Número de neutrones	Número de electrones	Número atómico	Número de masa
				19		39
		27				59
			7		7	
carbono			8			
		55				133
aluminio-27	Al				13	
		29	34			
bario-80	Ba			56		
			146		76	
hidrógeno	H		2		1	
?-220				88		



TE TOCA A TI:
Núclidos, neutrones y protones

Contesta las siguientes preguntas:

a) ¿Qué diferencia hay en el número atómico del paladio y el de la plata? ¿Qué sucedería si un protón de la plata se convirtiera en neutrón? ¿Y si un neutrón del paladio se convirtiera en protón?

b) Busca en un libro de física nuclear qué es la emisión positrónica. Escribe un ejemplo.

c) Deduce la fórmula que te permite conocer el número de neutrones a partir del número atómico y el número de masa. Calcula el número de neutrones del isótopo cobalto-60. Busca cuáles son los isótopos estables del azufre y calcula el número de protones de cada uno.

d) ¿Qué le ocurre a un átomo cuando en su núcleo cambia el número de neutrones? ¿En qué se convierte? Ilustra con un ejemplo.

e) ¿Qué le ocurre a un átomo cuando cambia el número de electrones? Ilústralo nuevamente con un ejemplo.

f) ¿Qué partículas subatómicas son las que determinan la identidad de un elemento?

RECAPITULACIÓN

El descubrimiento de la estructura del átomo se dio debido a una serie progresiva de ideas, experimentos y teorías llevados a cabo por un buen número de científicos. Algunos de los más importantes se presentan en la figura 3.26.

Para percibir la gran creación humana que es la teoría atómica es necesario seguir uno tras otro los pasos de cada descubrimiento y cada modelo desarrollado. Para continuar con el estudio de la química en este libro, es necesario tener perfectamente claro lo siguiente:

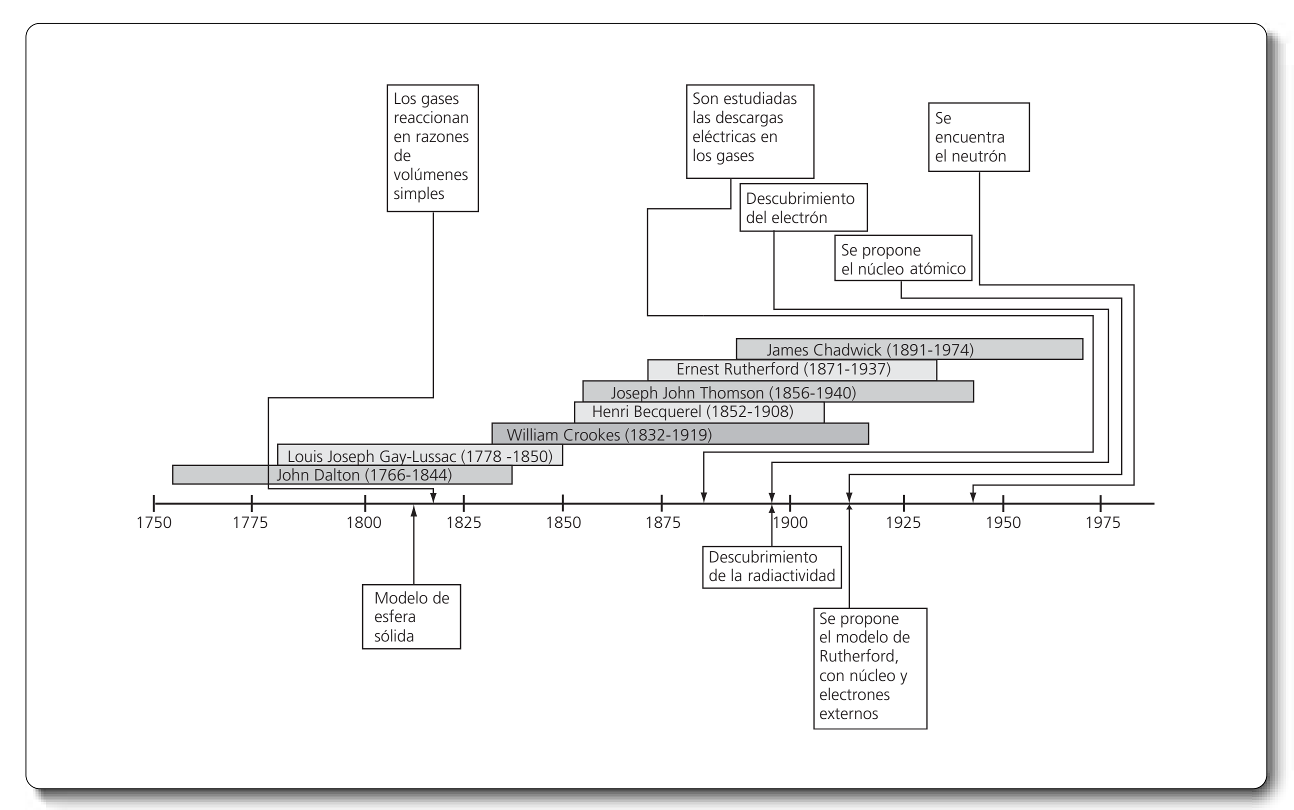
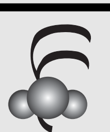


Figura 3.26
Cronología de los hechos relevantes vistos hasta aquí, en relación con la experimentación y la teoría atómica.

- Los átomos no son esferas duras e indivisibles como supuso Dalton.
- Cada átomo consiste de un núcleo cargado positivamente, que concentra la mayor parte de la masa en un espacio sumamente reducido y que está rodeado por electrones cargados negativamente.
- Un átomo es neutro debido a que el total de sus cargas negativas balancean exactamente a las positivas que existen en su núcleo.
- El núcleo contiene protones y neutrones, que son partículas con masa semejante. Los protones tienen carga positiva, mientras que los neutrones son partículas neutras.
- El número de protones se llama número atómico y le da la identidad al átomo de un elemento. De esta forma, por ejemplo, el litio tiene un número atómico igual a tres, por lo que tiene tres protones en el núcleo. Todos los núcleos con tres protones corresponden a átomos del elemento litio. Si el número atómico fuera diferente, por ejemplo cuatro, el átomo no sería de litio, sino de berilio.
- El número de masa se define como el número total de protones y neutrones que hay en un núcleo. Ese par de datos identifican a un núclido, y mientras mayor sea su número de masa también será mayor su masa.
- Cada átomo puede tener varios isótopos, estables o no. Los isótopos son átomos del mismo elemento (tienen el mismo número de protones y de electrones), con distinto número de neutrones. Esto quiere decir que tienen el mismo número atómico, pero distinto número de masa.
- La tabla periódica, como la conocemos hoy, acomoda a los elementos en grupos o familias (arreglados verticalmente) y períodos (arreglados horizontalmente). Los elementos en la tabla están acomodados en orden creciente de su número atómico. Las propiedades físicas y químicas varían periódicamente a lo largo de la tabla.



DE FRONTERA:[1]

Electrón, protón y neutrón, ¿son elementales?

Para el estudio de la química, las partículas que son de más interés son electrones, neutrones y protones. Como pueden dividirse en otras partículas, decimos que los átomos no son partículas elementales, como lo suponía Dalton. Pero ¿a qué nos referimos al hablar de una partícula elemental?

Una **partícula elemental** es aquella que no está formada por otras partículas y que por tanto, no se puede dividir.

Se pensaba que el electrón, el protón y el neutrón eran partículas elementales, pero hoy sabemos que las cosas no son tan simples.

Los avances tecnológicos y el manejo de nuevas fuentes de energía más poderosas han llevado a los científicos a descubrir más y más partículas subatómicas. Para saber si una partícula es elemental o no, lo que hay que hacer es intentar romperla. Para hacerlo se necesita energía ... ¡y mucha! Se han construido diversos equipos para provocar colisiones y con ello tratar de descubrir nuevas partículas elementales. Entre los más importantes se encuentran el ciclotrón, el sincrotrón y el acelerador lineal (ver figura 3.27). Los equipos difieren en la forma en que son aceleradas las partículas que van a chocar.

Con estos equipos se descubrieron poco a poco casi 100 nuevas partículas subatómicas. Todas ellas se han clasificado en dos grandes familias: la de los **leptones**, o partículas ligeras y la de los **hadrones**, o partículas pesadas. Dentro de la primera se encuentran el electrón, el muón, el mesón tau y tres tipos de neutrinos (éstos no tienen carga ni masa, aparentemente). Los seis leptones parecen ser partículas verdaderamente elementales ya que por lo pronto no existe evidencia de que estén formadas por otras partículas más pequeñas.

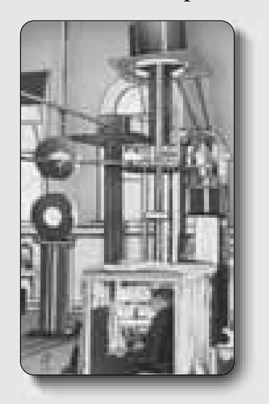


Figura 3.27
Primer acelerador de partículas, que se muestra hoy en el Museo de Ciencias Británico.

La segunda familia de partículas, la de los hadrones, se caracteriza porque son influidas por la presencia de fuerzas nucleares fuertes, como las que mantienen al núcleo del átomo unido. Se conocen más de 100 hadrones, incluyendo al neutrón y al protón. Se ha propuesto que estas partículas no son elementales, que están formadas por unas más pequeñas, conocidas como **quarks**. Se plantea la existencia de seis quarks, los que por ahora sí se consideran partículas elementales.

La pregunta actual es si los leptones (el electrón entre ellos) o los quarks son o no partículas elementales. Así, la búsqueda de partículas verdaderamente elementales persiste, motivada por la idea de conocer la parte más pequeña que forma toda la materia. Esta búsqueda es equivalente a encontrar los orígenes de las especies, para la biología, o los orígenes de la humanidad, para la historia.

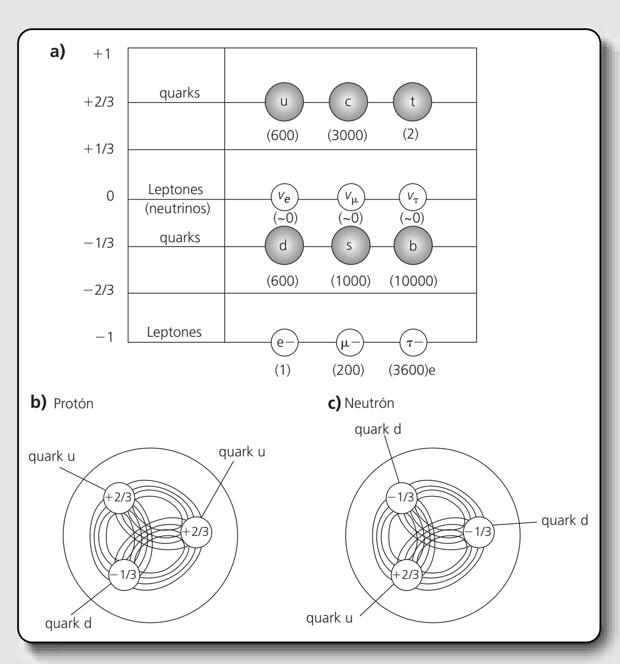


Figura 3.28
a) La teoría actual de las partículas elementales, considera seis leptones y seis quarks. La carga de cada una de ellos se muestra en las ordenadas y las masas se dan entre paréntesis como masas relativas respecto al electrón. **b)** Un protón está constituido por tres quarks: dos de ellos "up", con carga +2/3 y un "down", con carga −1/3 (la suma de las tres cargas es +1). **c)** Igualmente, un neutrón esta formado por tres quarks, pero ahora dos "down" y un "up", con carga total de cero.

[1] En la sección DE FRONTERA se presentan hallazgos científicos espectaculares y recientes, de los últimos años, con la idea de tener información lo más actualizada posible.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Toma un libro de química o física. Busca en el índice la palabra “modelo”. Escoge una de las entradas y escribe en tus propias palabras de qué modelo se trata. Responde a la pregunta: ¿qué es un modelo?
2. ¿Cuáles fueron los elementos químicos descubiertos por sir Humphrey Davy mediante electrólisis?
3. Investiga las principales aportaciones de Michael Faraday al entendimiento de la electricidad y de su interacción con la materia. Consulta el libro de Carmona en la bibliografía.
4. La trayectoria de un haz de partículas cargadas al atravesar un campo magnético o por un campo eléctrico, depende de:
   - la masa de las partículas
   - la velocidad de las partículas
   - la carga eléctrica de las partículas
   - la fuerza del imán
   - la cantidad de carga de las placas del campo eléctrico

   Formen equipos de cuatro personas y busquen las respuestas a cada uno de estos efectos en la bibliografía. Estas preguntas pueden servirles de guía:
   a) ¿Un haz de partículas con mayor masa se desvía más o menos que un haz de partículas más ligeras?
   b) Cuando las partículas tienen una mayor velocidad, ¿la desviación será mayor o menor?
   c) La relación entre la magnitud de la carga eléctrica de la partícula y la desviación provocada por un imán o por las placas cargadas ¿es inversa o directamente proporcional?
   d) Imanes más fuertes o placas más cargadas ¿provocan una desviación mayor o menor en el haz de partículas cargadas?
   e) ¿Cómo utilizó Thomson estos efectos para descubrir que los electrones eran partículas subatómicas cargadas negativamente?
5. La masa del ion $^{40}Ca^{2+}$ es de 6.636×10^{-26} kg. Calcula el cociente de su carga entre su masa. Otro ion de un isótopo estable del calcio es el $^{48}Ca^{2+}$, cuya masa es de 7.9628×10^{-26} kg. ¿Qué esperas con respecto a la trayectoria de ambos iones cuando penetren juntos a la misma velocidad en un campo magnético?
6. Explica por qué las masas de los átomos no son números enteros y los números de masa sí lo son.
7. Visita algún laboratorio que tenga un espectrómetro de masas. Haz un reporte sobre el instrumento y sus aplicaciones.
8. La carga de 6.022×10^{23} electrones se conoce como un Faraday o faradio. ¿Cuánto vale un Faraday expresado en Coulombs?
9. Por lo general, se asocia a la radiactividad con un peligro. Busca 10 aplicaciones en las que este fenómeno sea más bien un beneficio para la humanidad. Consulta los libros de Brandan y Bulbulian en la bibliografía.
10. Escribe el símbolo de los núclidos estables que se mencionan, incluidos como superíndice y subíndice el número de masa y el número atómico: nitrógeno-14, aluminio-27, plata-107, plata-109, oro-197, plomo-204 y plomo-206.
11. Explica por qué en la tabla 3.2 el número de masa varía para cada uno de los isótopos de un elemento, pero su número atómico permanece igual.
12. Los siguientes elementos tienen solamente un isótopo estable. Calcula y muestra en una tabla, para cada uno de ellos, el número atómico, Z, el número de neutrones, N, así como el cociente N/Z: ^{9}Be, ^{19}F, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{31}P, ^{45}Sc, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{75}At, ^{89}Y, ^{93}Nb, ^{103}Rh, ^{127}I, ^{133}Cs, ^{141}Pr, ^{159}Tb, ^{165}Ho, ^{169}Tm, ^{197}Au, ^{209}Bi.
13. ¿A que puede atribuirse la tendencia más o menos creciente de la relación N/Z en la tabla anterior?
14. Haz una gráfica de Z, en las abscisas, contra N, en las ordenadas, en la que cada núclido estable del problema 12 aparezca como un punto. ¿Qué tiene que ver la gráfica obtenida con la diagonal $N=Z$?
15. Observa que los números de masa de todos los isótopos del problema 12 son números impares. Con los datos de la tabla, ¿también es un número impar el de sus protones o neutrones? Investiga a qué se debe que todos esos elementos solamente tengan un núclido estable, en relación con la naturaleza impar de sus protones y/o neutrones.

16. El tecnecio, con $Z=43$, y el prometio, con $Z=61$, son dos elementos relativamente ligeros para los cuales ninguno de sus isótopos es estable. El núclido de cada uno que tiene mayor tiempo de vida media es ^{97}Tc, con 2.6 millones de años, y ^{145}Pm, con 17.7 años. Con relación a este último, calcula cuanto decrece su actividad radiactiva después de un período de 177 años.

17. Elabora un pequeño trabajo sobre los quarks. Consulta los libros de Flores y Menchaca en la bibliografía.

BIBLIOGRAFÍA

Atkins, P.W., *General Chemistry,* Scientific American Books, EUA, 1989.

Brandan, M.E., Díaz Perches, R. y Ostrosjy, P., *La radiación al servicio de la vida*, FCE, México, 1991. (Colección "La ciencia para todos", núm. 99).

Bulbulian, S., *La radiactividad*, FCE, México, 1987. (Colección "La ciencia para todos" núm. 42).

Carmona, G. y otros, *Michael Faraday: un genio de la física experimental*, FCE, México, 1995. (Colección "La ciencia para todos" núm. 136).

Cruz, D., Chamizo, J.A. y Garritz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico,* Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1986.

Devons, S., "The body electric", *The Sciences* 26-30, marzo/abril de 1997.

Flores, J., *La gran ilusión: los quarks*, FCE, México, 1987. (Colección "La ciencia para todos" núm. 22).

Garritz, A. "El electrón centenario", *Educación Química* 8(3), 114-117, 1997.

Glasstone, S., *Textbook of Physical Chemistry*, D. Van Nostrand, Nueva York, 1940.

Herron, J.D., Frank, D.V., Sarquis, J.L., Sarquis, M., Schrader, C.L. y Kukla, D.A., *Chemistry*, Heath, Lexington, 1993.

Hewitt, P.G., *Física conceptual*, Addison-Wesley Iberoamericana, 2a edición, Wilmington, 1995.

Hommer, H., "Historia de la química y la tecnología. A cien años del descubrimiento de los rayos X", *Educación Química* 7(2), 72-75, 1996.

Menchaca, A., *El discreto encanto de las partículas elementales*, FCE, México, 1988. (colección "La ciencia para todos" núm. 68).

Wilbraham, A.C., Staley, D.D., Simpson, C.J. y Matta, M.S, *Chemistry*, Addison-Wesley, 3a edition, Menlo Park, 1993.

CAPÍTULO 4



El enlace y los compuestos químicos

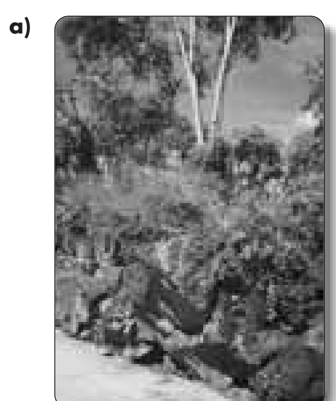
TEMARIO

CON ESCEPTICISMO:
¿Podemos clasificar las sustancias?

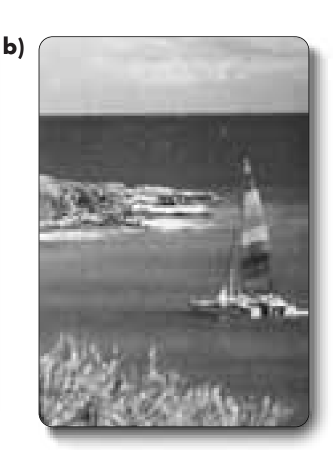
El mundo que nos rodea se muestra pletórico de materiales diversos, sustancias de todos tipos con diferentes apariencias, colores, olores y consistencias. Las hay benéficas y tóxicas, ligeras como el aire, o rígidas y pesadas como el acero. (Ver figuras 4.1 a y b).

> Para poder estudiarlas, para tratar de acercarnos a ellas e intentar conocerlas, parece apropiado clasificar esa inmensa variedad de sustancias en algunas pocas categorías, para así dedicar nuestros esfuerzos a tratar de comprender una de ellas a la vez.

a)



b)



Figuras 4.1 a y b
Una muestra de la diversidad de materiales existentes.

Una primera aproximación es clasificarlas por su estado de agregación: sólidos, líquidos y gases. Sólo que dicha clasificación podrá ser distinta si la hacemos durante un verano en el tropical Ecuador o en el invierno chileno. Habría que aclarar que la clasificación se hace a una cierta temperatura, por ejemplo 25ºC. Aún así, podemos encontrar sustancias, como el 1-penteno, que son gases en la ciudad de México o en La Paz, Bolivia, mientras que al nivel del mar son líquidas. ¿Tendríamos que aclarar también el lugar donde nos encontramos? Podemos especificar la presión atmosférica del mismo. En cualesquiera de las condiciones, ¿en qué categoría quedaría una goma de mascar masticada? Y esos materiales llamados cristales líquidos ¿son sólidos o líquidos? Vemos que la clasificación es buena, pero que tiene sus bemoles (ver figura 4.2).

¿Se podrán clasificar las sustancias por sus propiedades químicas? La tabla periódica es una clasificación. En ella se propuso identificar a los elementos como metales o no metales, adjudicándole a cada categoría una serie de cualidades. Sin embargo, existen algunos elementos como el boro, el silicio y el arsénico, entre otros, que se resisten a encajar en alguna de esas dos divisiones, por lo que se inventó un nuevo término, el de metaloide o semimetal, para los elementos que están en la frontera entre los metales y los no metales.



Figura 4.2
La clasificación por estados de agregación no es del todo clara.

En otro intento de clasificación, se puede dividir a las sustancias por su constitución química. Por ejemplo, es muy común separar a las sustancias en "orgánicas" e "inorgánicas".

Las ideas que distinguen a los compuestos orgánicos de los inorgánicos han cambiado a través del tiempo. Inicialmente se consideraba que un compuesto orgánico era el producido por un organismo vivo. Entonces, ¿el fosfato de calcio que forma los huesos de todos los vertebrados habría sido catalogado como un compuesto orgánico durante el primer cuarto del siglo XIX?

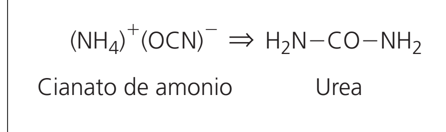


Figura 4.3
Reacción en la que el cianato de amonio, por calentamiento, se transforma en urea. Ambas sustancias están constituidas por los mismos elementos y en las mismas cantidades (cuatro hidrógenos, dos nitrógenos y un carbono por cada oxígeno), pero el arreglo espacial de sus átomos es absolutamente diferente.

Con la obtención de la urea que realizó Wöhler en 1828, se tambaleó por primera vez esta clasificación. En el laboratorio, es decir, no dentro de un ser vivo, un típico compuesto "orgánico" como la urea, que forma parte de las excreciones de los animales superiores, pudo ser obtenida por Wöhler a partir de una materia prima definitivamente "inorgánica", el cianato de amonio, que es una sal mineral (ver figura 4.3).

A partir de ese momento, el criterio de clasificación evolucionó y se prefirió considerar a la orgánica como la química de los compuestos del carbono. Así, actualmente reciben el nombre de "orgánicos" una infinidad de compuestos que jamás han sido producto de ningún ser vivo.

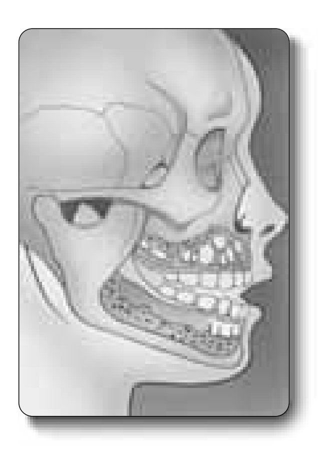



Figura 4.4
Los huesos y los dientes están formados por fósforo, oxígeno, hidrógeno y calcio. A pesar de ser sintetizados por organismos vivos, hoy no se les considera compuestos orgánicos, pues no contienen carbono.

No obstante, seguimos dando hoy a la palabra "orgánico" la connotación de "producto de los seres vivos". Por ejemplo, cuando decimos "basura orgánica" nos referimos a los restos animales y vegetales del procesamiento de los alimentos. Un químico no titubea ni un segundo al clasificar como "orgánicos" a compuestos como los hidrocarburos de la gasolina o a los omnipresentes plásticos.

Sin embargo, el químico mismo entiende que no debe colocar un desecho plástico en un bote destinado a basura "orgánica". ¿Dónde quedó entonces la clasificación? ¿Debemos llamar compuesto orgánico al carbonato de calcio o al cianato de amonio por contener carbono, siendo que ambos son sales minerales y que el primero se encuentra por doquier en el suelo de naturaleza caliza? (ver figura 4.4).

¿Se podrá clasificar a la materia de manera inequívoca? ¿Será necesario hacerlo? ¿No es acaso una pérdida de tiempo tratar de hacerlo, en lugar de intentar explicar su comportamiento sin clasificación alguna? ¿Cuánto se simplifica o cuánta información se pierde cuando se trata de encasillar a las sustancias dentro de una clasificación? Volvemos a encontrarnos con problemas, con fronteras difusas, como la que separa a los cambios químicos de los físicos. Pero sabemos que así es la ciencia. Las clasificaciones, por aparentemente inútiles que parezcan, nos permiten avanzar.

LOS COMPUESTOS QUÍMICOS



Figura 4.5
Para hacer un satélite de telecomunicaciones o un transbordador espacial se utilizan compuestos formados por decenas de los elementos químicos conocidos.

En la vida diaria el avance de la ciencia se ve reflejado cuando éste se traduce en alguna aplicación. Gran parte del progreso que vivimos proviene de la comprensión de las propiedades químicas y físicas de las sustancias. Actualmente existen millones de compuestos distintos, con propiedades diferentes, formados a partir de menos de una centena de elementos químicos (ver figura 4.5).

Sin importar las diferentes propiedades químicas de los compuestos, hay una característica común en ellos: para formar un compuesto, los átomos se unen. ¿Qué es lo que hace que los átomos permanezcan unidos? ¿Cuál es el "pegamento" que provoca que los átomos no se separen? La respuesta está en la exploración del enlace químico, un modelo que los químicos han desarrollado para entender y predecir las propiedades de las sustancias.

El **enlace químico** puede entenderse por la presencia de una fuerza atractiva neta entre los átomos de los elementos que forman un compuesto. Esta atracción es de naturaleza electrostática, derivada de la Ley Básica de la Electrostática: las partículas con carga opuesta se atraen y las de igual signo se repelen. En la formación del enlace químico participan, por un lado, los núcleos atómicos, cargados positivamente y, por el otro, los electrones, con carga negativa. Existen atracciones y repulsiones entre estas partículas, pero si el enlace químico se forma es porque las primeras vencen a las segundas.

> El enlace químico es el producto de la atracción electrostática neta que se da entre las partículas de carga opuesta de los dos átomos que se enlazan.

Los enlaces químicos se forman o se rompen a través de procesos conocidos como "reacciones químicas". Una de las características más importantes del enlace químico es la energía involucrada en su formación o ruptura, que se conoce como **energía de enlace.** Ésta es una medida de la intensidad de la atracción electrostática neta que existe entre los dos átomos enlazados y es una manifestación importante en las reacciones químicas de formación de compuestos a partir de sus elementos y, en general, en cualquier reacción.

¿Puede un solo modelo de enlace explicar las propiedades de todos los compuestos? O, ¿acaso hay que recurrir a diferentes tipos de enlace? Aún cuando el enlace químico tenga su origen en razones electrostáticas, existen matices importantes. Para entenderlos, analicemos algunos compuestos y sus propiedades.

Propiedades de los compuestos

En la materia natural, o en la sintética o artificial, existe gran cantidad de compuestos con propiedades muy diversas. Basta con levantar la vista y observar desde una mesa de madera hasta una bolsa de plástico para percatarse de ello. Incluso hay materia que no distinguimos en primera instancia, como el aire. Así, dentro de los compuestos químicos hay algunos que fueron formados por la naturaleza, como el árbol que nos proveyó de la madera de la mesa o el aire que respiramos; mientras que otros, como los plásticos, han sido creados por la humanidad. En cualesquiera de los casos, lo que finalmente se ha producido es uno, varios o una multitud de enlaces entre los átomos que forman el compuesto (ver figura 4.6 a, b, y c.

Una de las propiedades fácil de visualizar es el estado de agregación. ¿Qué puede aportar el análisis de los estados de agregación de la materia a la naturaleza del enlace químico que se presenta en un compuesto?

a)



b)



c)



Figuras 4.6 a, b, y c
Los compuestos participan de diversas formas en nuestra vida, en principio porque tienen diferentes propiedades tanto físicas como químicas. **a y b)** Nadamos en agua líquida y patinamos en hielo; **c)** utilizamos la aspirina para quitarnos el dolor de cabeza y los antibióticos para combatir infecciones; respiramos elementos y compuestos en estado gaseoso pero nos alimentamos de sustancias en estado líquido o sólido; nosotros mismos tenemos una multitud de compuestos distintos en el organismo.

Estados de agregación

Sea que la materia esté compuesta de átomos no enlazados (como en los gases nobles), moléculas (como en el agua líquida) u otros agregados de átomos cargados eléctricamente (como en la sal común), por simplicidad, llamaremos genéricamente a cualquiera de estas partículas constituyentes de la materia como **entidades**.

La materia se presenta en tres estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. En un gas la densidad es muy baja, comparada con la de un líquido o un sólido. También, los gases son compresibles, mientras que los otros estados no lo son. Estas propiedades se pueden explicar porque las entidades que forman el gas están muy separadas unas de las otras y tienen más movilidad que en los otros estados. Es decir, en los líquidos y sólidos la distancia entre las entidades es menor, lo mismo que la movilidad.

En la tabla 4.1 se presenta una serie de compuestos sólidos, separados en dos subconjuntos de acuerdo con el valor de su temperatura de fusión.

Tabla 4.1
Clasificación de algunos sólidos por su temperatura de fusión.

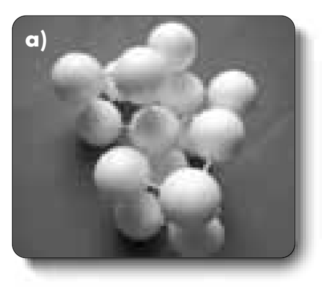
Estado de agregación	Compuestos	Punto de fusión (°C)
Sólidos con temperatura de fusión alta	• Cloruro de sodio (NaCl)	800
	• Diamante [C (diamante)]	3550
	• Hidroxiapatita, que forma parte de los huesos [$Ca_5(PO_4)_3OH$]	1600
	• Hierro (Fe)	1528
Sólidos con temperatura de fusión baja	• Fenol (C_6H_5OH)	43
	• Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)	185
	• Azufre (S_8)	119

¿Cuál es la razón de que existan sólidos con temperaturas de fusión tan distintas?

La temperatura de fusión es aquélla a la cual un sólido pasa al estado líquido. Para ello, es necesario que las entidades que forman el compuesto se separen y se muevan más rápidamente. Podemos lanzar entonces la hipótesis de que la mayor o menor temperatura de fusión puede ser un reflejo de la intensidad de las fuerzas de interacción entre estas entidades. Cuando las interacciones son muy fuertes, la temperatura de fusión es alta, ya que debe ser difícil separarlas. Mientras tanto, los compuestos que presentan temperaturas de fusión bajas deben mostrar interacciones débiles entre las entidades que los forman. Pero entonces, ¿de qué depende que dichas interacciones sean fuertes o débiles?

> El valor de la temperatura de fusión depende, por una parte, de la naturaleza de la atracción entre las entidades que forman la sustancia pero, fundamentalmente, de la cantidad e intensidad de dichas interacciones.

Ejemplifiquemos lo anterior. Intenta formar una red tridimensional con pelotas de unicel (poliestireno expandible) unidas unas a otras por medio de palillos. A cada pelota le clavas seis palillos para unirla con otras seis pelotas y así sucesivamente. En la figura 4.7a, se muestra una fracción de una red de este tipo. Si intentas separar una de las pelotas del centro del arreglo te resultará difícil, porque otras seis pelotas la "amarran" en todas direcciones. Esto no ocurre cuando tienes sólo pelotas unidas entre sí por pares de palillos, como en la figura 4.7b, porque tienes que vencer menor resistencia que en el caso anterior.



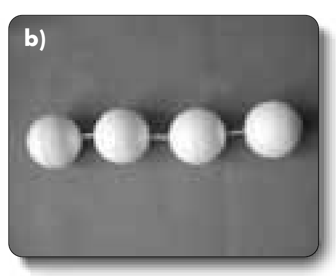
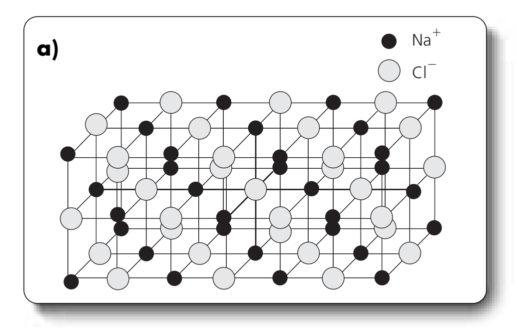


Figura 4.7
a) Una pelota unida con palillos a otras seis, resulta más difícil de separar, **b)** que una unida sólo a dos.

Por cierto, la facilidad para desprender una pelota también depende de la profundidad a la que se haya clavado el palillo y del espesor del mismo, lo que es análogo a decir que depende de la fuerza de la interacción.

Lo mismo ocurre con los compuestos químicos. Cuando las entidades que los forman atraen a sus vecinos cercanos de manera fuerte y homogénea, nos encontramos frente a **interacciones multidireccionales**, como en el caso de la pelota unida a otras seis, donde las uniones se dan en varias direcciones. El cloruro de sodio, cuya estructura se presenta en la figura 4.8, es un compuesto de este tipo.



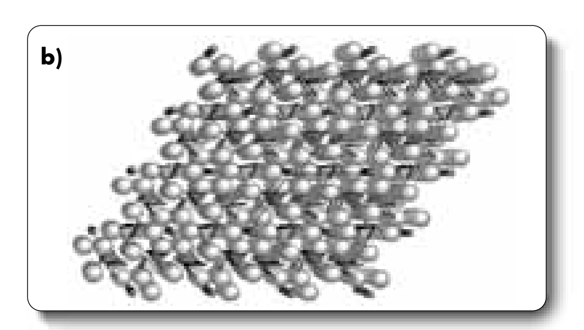


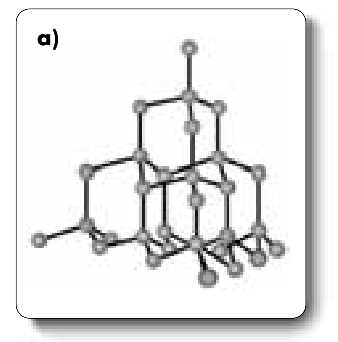
Figura 4.8
a) Estructura interna del cloruro de sodio. Se ha resaltado el átomo central del arreglo para que veas las seis uniones con sus primeros vecinos. **b)** Hidroxiapatita: $Ca_5(PO_4)_3(OH)_3$, vista aproximadamente a lo largo del eje *a* de la celda hexagonal. Los tetraedros representan los grupos fosfatos, la esferas de color gris los cationes Ca^{2+} y los círculos pequeños los hidroxilos.

Cada cloro está unido a sus seis primeros vecinos (sodios) de manera muy simétrica y, a su vez, cada sodio está unido a seis cloros. Para fundir esta sustancia debe ser necesario aplicarle una temperatura alta, de tal forma que la agitación térmica venza las interacciones multidireccionales que existen entre las entidades que la forman.

En los otros compuestos de la parte superior de la tabla 4.1 ocurre lo mismo. Todos ellos presentan enlaces multidireccionales (ver figura 4.9).

Cuando en un compuesto existen interacciones multidireccionales entre sus entidades constituyentes, lo que se forma es una red "infinita" de entidades, fuertemente unidas entre sí.

En los sólidos con temperatura de fusión alta, las interacciones entre las entidades que los constituyen son multidireccionales. Cuando hay interacciones de este tipo, las sustancias NO se presentan como líquidos o gases, ya que se forma una red infinita de entidades fuertemente unidas entre sí.



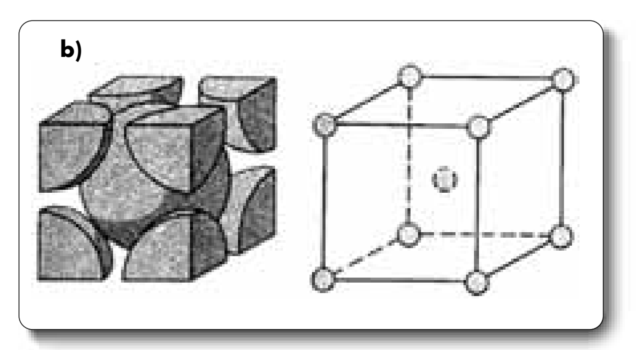


Figura 4.9
a) Estructura del diamante. Cada átomo de carbono está enlazado con otros cuatro átomos, con lo que se forma una red tridimensional de uniones que apuntan en cuatro direcciones a partir de cada átomo de carbono.
b) Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo correspondiente a la estructura del hierro.

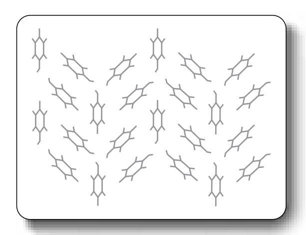


Figura 4.10
Estructura del fenol. Al pasar al estado líquido, las moléculas de fenol quedan separadas unas de otras. Sin embargo, los átomos que forman la molécula de fenol no se separan unos de otros al fundir, por la presencia de interacciones fuertes de dirección selectiva entre ellos.

En los sólidos con temperatura de fusión baja la situación es distinta. Aquí las interacciones entre las entidades se dan con gran intensidad, pero sólo entre algunos átomos vecinos y son débiles con los otros. A esto se le conoce como **interacciones de dirección selectiva**, ya que es en una determinada dirección en la que se produce una interacción fuerte.

En las interacciones de dirección selectiva hay átomos fuertemente unidos a otros átomos vecinos (con lo que se forman **moléculas**), pero la interacción entre moléculas es relativamente débil. En este caso, para pasar al estado líquido lo que se requiere es romper las interacciones débiles entre moléculas, por lo que el punto de fusión es bajo (ver figura 4.10). Así, cuando una sustancia está formada por moléculas es explicable que exista como un sólido de temperatura de fusión reducida.

Ahora bien, en los compuestos que son líquidos o gases a temperatura ambiente, las interacciones también son de dirección selectiva. Están constituidos, asimismo, por moléculas, pero la interacción entre una molécula y las otras es más débil aún que en los sólidos de punto de fusión bajo.

Si una sustancia es un gas, un líquido o un sólido con baja temperatura de fusión, será razonable suponer que está formada por moléculas.

Con el análisis del estado de agregación de los compuestos y de su facilidad relativa para cambiar de estado, podemos tener idea de si el material cuenta con enlaces de dirección selectiva o con enlaces multidireccionales. Vemos entonces que los estados de agregación permiten acercarnos a una interpretación del enlace químico presente. Analicemos una segunda propiedad.

Conductividad eléctrica

Otra de las propiedades de los compuestos que permite conocer algo más de la naturaleza íntima de los enlaces es su comportamiento frente al paso de la corriente eléctrica. Debido a que cualquier átomo está formado por partículas con carga eléctrica, se antoja aventurar que cualquier sustancia debe conducir la corriente eléctrica. La realidad es que esto no ocurre en todos los casos, por lo cual, conocer qué sustancias conducen y cuáles no y en qué condiciones, puede darnos información de interés sobre su estructura.

Retomemos los mismos ejemplos de la tabla 4.1. Al probar la conductividad eléctrica de esas muestras sólidas mediante la técnica empleada en la sección DESCÚBRELO TÚ: Metales y no metales, del capítulo 2, resulta que el único que conduce la electricidad es el hierro (Fe), por eso lo caracterizamos como un metal. Los materiales que conducen la electricidad en estado sólido son metales (aunque hay algunas excepciones; la más notable de ellas es el grafito). Este comportamiento eléctrico de los metales sugiere que las interacciones que mantienen unidos a los átomos en un metal deben tener características especiales, por lo que se estudian por separado. El nombre con el que se identifica a este tipo de enlace es el de **enlace metálico.**

Analicemos ahora los compuestos no conductores en estado sólido y probemos su conductividad disueltos en agua destilada. Entre ellos, los que se disuelven en agua son el cloruro de sodio, el fenol y la glucosa. En la tabla 4.2 se resumen las propiedades de conductividad de las disoluciones acuosas de estos compuestos.

Tabla 4.2
Conductividad de sólidos disueltos en agua.

Compuestos conductores al estar disueltos en agua	Compuestos no conductores al estar disueltos en agua
• cloruro de sodio (NaCl)	• fenol (C_6H_5OH) • glucosa ($C_6H_{12}O_6$)

Si probamos ahora la conductividad de los compuestos cuando están fundidos, los resultados se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3
Conductividad de sólidos fundidos.

Sólidos fundidos conductores	Sólidos fundidos no conductores
• cloruro de sodio (NaCl) • hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$]	• diamante [C(diamante)] • azufre (S_8) • fenol (C_6H_5OH) • glucosa ($C_6H_{12}O_6$)

Como vimos, cuando se funde un material lo que ocurre es que se rompen parcialmente las interacciones que mantienen a las entidades unidas con sus vecinas. Algo similar sucede cuando se disuelve en agua ¿A qué se debe que los compuestos en estado sólido no conduzcan la electricidad y sí lo hagan cuando están disueltos o cuando están fundidos?

El paso de la corriente eléctrica en estos materiales puede explicarse por la existencia de especies móviles, que transportan carga eléctrica a través del material en el estado líquido o cuando están disueltas.

Estas especies portadoras de cargas positivas y negativas, llamadas **iones**, se atraen fuertemente entre sí, lo que hace que en el estado sólido se mantengan firmemente unidas, empaquetadas con una alternancia de cargas opuestas, como en el NaCl (ver figura 4.8a). Al estar agrupados en el sólido, estos iones no tienen movilidad y no pueden transportar carga a través del material, pero ello cambia al estar fundido o disuelto.

Así, podemos decir que en el cloruro de sodio y la hidroxiapatita, sea fundidos o disueltos, desaparecen las interacciones multidireccionales. Las entidades cargadas quedan separadas y libres para moverse, lo cual permite el paso de la corriente eléctrica. Hemos arribado al **modelo del enlace iónico**, con el que podemos explicar la conductividad eléctrica, al interpretarla mediante la desaparición de las interacciones multidireccionales que existen entre los iones que constituyen los llamados sólidos iónicos.

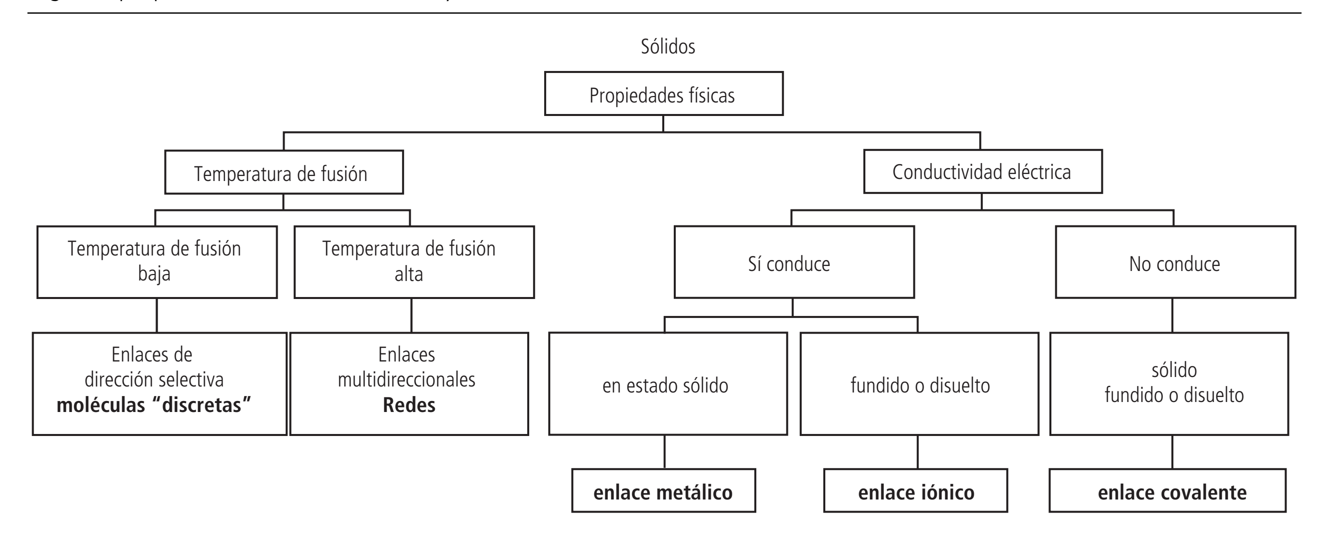
Los sólidos iónicos están constituidos por entidades cargadas o iones, los que se mantienen unidos multidireccionalmente.

Entre los otros compuestos de la tabla 4.1 existen algunos que no conducen la electricidad en ninguna de las condiciones, como el diamante, el azufre, el fenol y la glucosa.

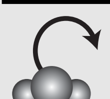
Lo que parece ocurrir es que al separarse unas entidades (moléculas) de sus vecinas, ya sea porque se funde el material o porque se disuelve, no queda libre ninguna especie cargada y, por tanto, no se presenta la conductividad eléctrica. Surge entonces el **modelo de enlace covalente**, que explica las interacciones que gobiernan este tipo de materiales, conocidos como compuestos covalentes.

En la tabla 4.1 podemos ver que los dos sólidos iónicos, NaCl y $Ca_5(PO_4)_3OH$, funden a temperatura alta. Dentro de los sólidos covalentes (los que no presentan conductividad eléctrica), hay uno que funde a temperatura mayor (diamante) que los otros (fenol, glucosa y azufre). Para la temperatura de fusión, lo importante no es el tipo de enlace sino su direccionalidad. La tabla 4.4 resume la información obtenida hasta ahora de estas dos propiedades físicas.

Tabla 4.4
Algunas propiedades de las sustancias y la naturaleza de sus enlaces: iónico, covalente o metálico.



Veamos ahora los modelos de enlace metálico, iónico y covalente con más detalle.



TE TOCA A TI:
Verdades y falsedades de los compuestos

Analiza las siguientes aseveraciones e indica cuál es falsa y cuál es verdadera. Argumenta y discute con tus compañeros.

- Los compuestos iónicos siempre se funden a mayor temperatura que los compuestos covalentes.
- Los compuestos covalentes siempre se funden a menor temperatura que los compuestos iónicos.
- Todos los compuestos iónicos conducen la electricidad cuando están fundidos o disueltos en agua.
- Ningún compuesto covalente presenta conductividad eléctrica, sea sólido, fundido o disuelto.
- Para explicar los diferentes valores de la temperatura de fusión de los sólidos, no es necesario el modelo de enlace iónico, metálico o covalente.
- Para explicar la conductividad eléctrica es necesario considerar los modelos de enlace químico.
- Siempre que hay enlaces multidireccionales la sustancia es iónica.
- Siempre que el compuesto es iónico el enlace es multidireccional.
- Siempre que la temperatura de fusión es elevada hay enlaces multidireccionales.
- En los compuestos covalentes el enlace es siempre de dirección selectiva.
- Los enlaces multidireccionales son los responsables de que un compuesto conduzca la electricidad.

EL ENLACE QUÍMICO

Para facilitar el estudio, entender y predecir las propiedades de los materiales se han ideado los modelos de enlace químico.

> Decir que un enlace es metálico, covalente o iónico es una forma de manifestar el modelo que se ha utilizado para explicar las propiedades de un determinado compuesto.

De esta forma, por ejemplo, cuando un material conduce la corriente eléctrica al fundir o disolverse en agua, pero no como sólido, lo explicamos al decir que su sólido está formado por una multitud de iones enlazados. Igualmente, decimos que es un compuesto covalente cuando no es capaz de conducir la electricidad ya sea como sólido, líquido o disuelto. Es decir, no aparenta estar compuesto por iones.

Decíamos que el enlace químico es producto de la atracción electrostática entre las partículas de carga opuesta que forman los átomos. Entonces, si todos los enlaces tienen una naturaleza electrostática, ¿por qué unos compuestos sí conducen la electricidad y los otros no? ¿Qué hay detrás de la clasificación de las sustancias como iónicas, metálicas y covalentes? ¿No hay un solo modelo que permita explicar las diferencias?

El enlace iónico

En el enlace iónico participan iones. Éstos son partículas cargadas, llamadas **cationes** si son positivas y **aniones** cuando son negativas.

Los cationes se forman cuando un átomo *pierde* uno o más electrones y el ion resultante tiene una carga positiva igual al número de electrones perdidos. Los metales forman cationes, principalmente. Dos ejemplos de formación de cationes son: el ion sodio, con una carga positiva y el calcio, con dos.

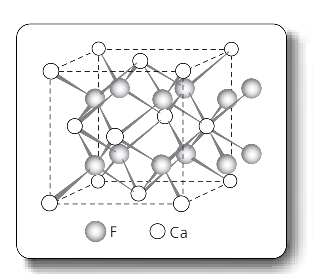


Figura 4.11 Estructura cristalina de la fluorita, CaF_2.

$$Na \Rightarrow Na^+ + e^-$$
$$Ca \Rightarrow Ca^{2+} + 2\,e^-$$

Por su parte, los aniones se forman cuando un átomo *gana* uno o más electrones. Un anión tiene una carga negativa igual al número de electrones que gana. Los no-metales forman a menudo aniones. He aquí dos ejemplos: el cloruro, un anión monocargado y el óxido, uno dicargado.

$$Cl + e^- \Rightarrow Cl^-$$
$$O + 2\,e^- \Rightarrow O^{2-}$$

Un **enlace iónico** es el enlace químico que se forma por la atracción electrostática neta que existe entre un conjunto de aniones y cationes. La manera más simple de formar un compuesto iónico es hacer reaccionar un metal con un no-metal. Para que la reacción ocurra, el metal transfiere uno o más electrones al no-metal. Como ejemplo está el NaCl, donde el átomo no-metálico, el Cl, adquiere un electrón del átomo metálico, el Na. Sumemos las dos reacciones correspondientes. El electrón que sale del sodio es tomado por el cloro, por lo que no aparecen electrones en la reacción neta inferior:

$$Na \Rightarrow Na^+ + e^-$$
$$Cl + e^- \Rightarrow Cl^-$$

REACCIÓN NETA $$Na + Cl \Rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Ambos átomos se transforman en iones de carga opuesta. Cuando muchos de estos iones se acomodan como en la figura 4.8, la atracción electrostática entre los de carga opuesta vence la repulsión de los iones de la misma carga, lo que forma un enlace iónico fuerte y multidireccional.

En el caso de la formación del óxido de calcio, las reacciones serían:

$$Ca \Rightarrow Ca^{2+} + 2\,e^-$$

$$O + 2\,e^- \Rightarrow O^{2-}$$

REACCIÓN NETA $$Ca + O \Rightarrow Ca^{2+} + O^{2-}$$

Cuando el compuesto se funde o se disuelve en agua, los iones se separan y quedan libres para conducir la corriente eléctrica.

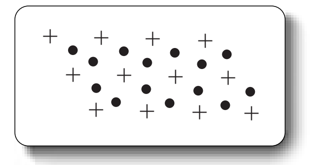


Figura 4.12
Los metales pueden concebirse como un conjunto de iones positivos que se encuentran ordenadamente colocados dentro de un mar de electrones libres. Existen tantos electrones como iones, de tal forma que existe neutralidad eléctrica en el conjunto.

El enlace metálico

Para conducir la electricidad desde donde ésta se produce hasta la casa, se utilizan alambres metálicos. Los metales conducen la corriente eléctrica cuando son sólidos o líquidos. Esta propiedad llevó a pensar que algunos de los electrones de los átomos deben estar totalmente libres en los metales. El modelo más sencillo para representar un metal es el de la figura 4.12.

Un modelo como éste no sólo interpreta las propiedades de conductividad de los metales, sino también su ductilidad y maleabilidad (véase la figura 4.13).

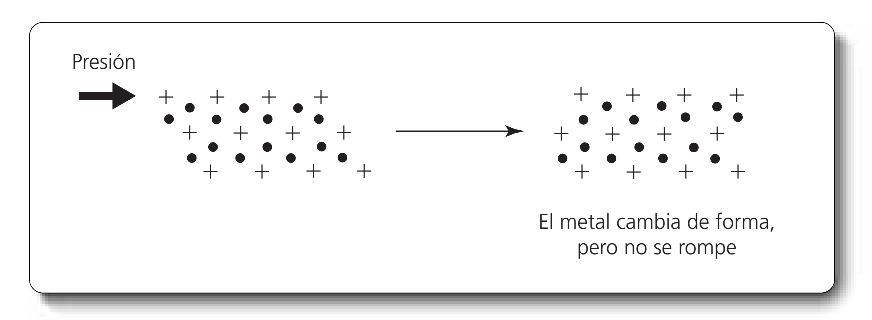


Figura 4.13
Los metales se deforman al sufrir una presión, pero no se rompen. Simplemente, los electrones libres se acomodan nuevamente alrededor de la nueva conformación del sistema de iones.

El sodio metálico es una colección de iones sodio y de electrones uniformemente distribuidos alrededor de esos cationes.

El enlace covalente

Para estudiar el enlace covalente un buen ejemplo es la molécula más simple, la del hidrógeno, H_2, formada por cuatro partículas cargadas, dos protones positivos y dos electrones negativos.

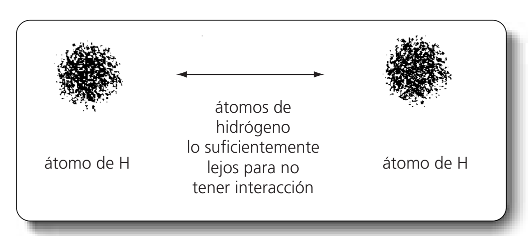


Figura 4.14
Los átomos de hidrógeno se encuentran muy separados y no hay fuerzas de atracción o repulsión entre ellos.

Cuando los dos átomos de hidrógeno están muy separados, solamente existe la atracción entre cada protón y su electrón. No hay ninguna fuerza de atracción o repulsión entre los dos átomos de hidrógeno porque están muy alejados y porque ambos son eléctricamente neutros. Por tanto, no hay enlace químico entre ambos átomos (ver figura 4.14).

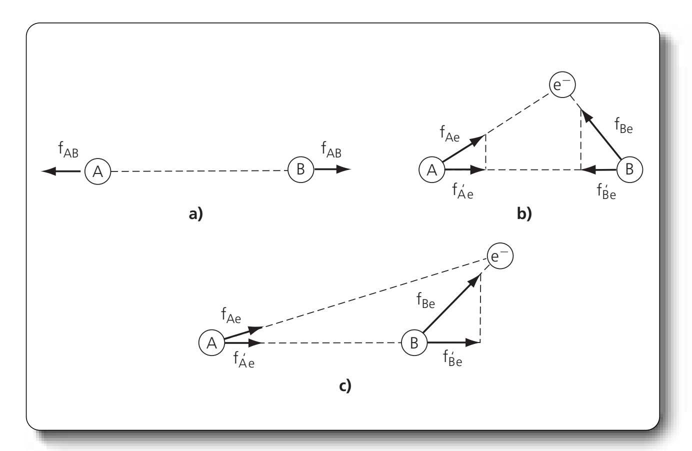


Figura 4.15
a) En ausencia de electrones, los dos protones se repelen uno con el otro. **b)** Cuando un electrón ocupa el espacio entre los dos protones, se generan dos nuevas fuerzas de atracción, cuya componente sobre el eje internuclear puede cancelar a las repulsiones en **a)**. **c)** Si el electrón no se ubica en la zona entre los dos núcleos, no hay forma de vencer la repulsión entre los protones, pues las componentes atractivos no cancelan a los repulsivos. La molécula no se forma de esta manera.

Si los átomos se acercan poco a poco, aparecen nuevas fuerzas atractivas (entre un protón y el electrón del otro átomo) pero también fuerzas repulsivas (entre protón y protón, así como entre electrón y electrón). ¿Cuál puede ser el resultado?

La figura 4.15 muestra lo que sucede con uno de los dos electrones, en función de la posición que ocupe entre los dos protones. Es claro que las repulsiones pueden quedar superadas por las atracciones a condición de que los electrones se ubiquen en la región entre los dos protones.

Así, al formarse la molécula de H_2, lo que sucede es que los dos electrones ocupan la región que separa a los dos núcleos, lo que logra que la repulsión internuclear sea vencida por las atracciones electrón-núcleo. Entonces se forma un **enlace covalente**. En la molécula del H_2 no podemos identificar cuál electrón provino del átomo de la izquierda y cuál del de la derecha, los electrones de hecho están deslocalizados entre los dos núcleos. Ambos se encuentran "compartidos" por los dos protones, formando un enlace fuerte con una dirección selectiva, la de la línea que une a los dos núcleos. (Ver figura 4.16).

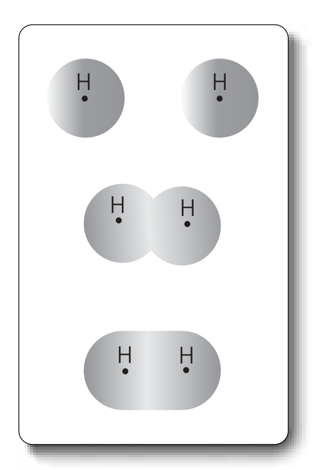


Figura 4.16
Formación de la molécula de hidrógeno.

> Cuando se comparten electrones entre dos átomos se forma un enlace covalente, que es un enlace de dirección selectiva con el que se puede constituir una molécula.

La evolución de la energía total, conforme se aproximan los dos átomos de hidrógeno, se muestra en la figura 4.17. La posición del punto mínimo de la figura marca en la abscisa la distancia de equilibrio, o **distancia de enlace**, y en la ordenada la **energía de enlace.**

En este caso la energía de enlace es de 7.22×10^{-19} J. Este dato puede parecer muy pequeño, pero ello significa que una muestra de un gramo de H_2 requiere de 217,500 joules para que se rompan todos los enlaces y se obtenga un gramo de átomos de hidrógeno.

$$H_2 \Rightarrow 2\,H \qquad \Delta E = 217{,}500 \text{ J/g}$$

En este hecho es en el que radica la energía de los combustibles que utilizamos todos los días: liberan la energía química almacenada en sus enlaces covalentes.

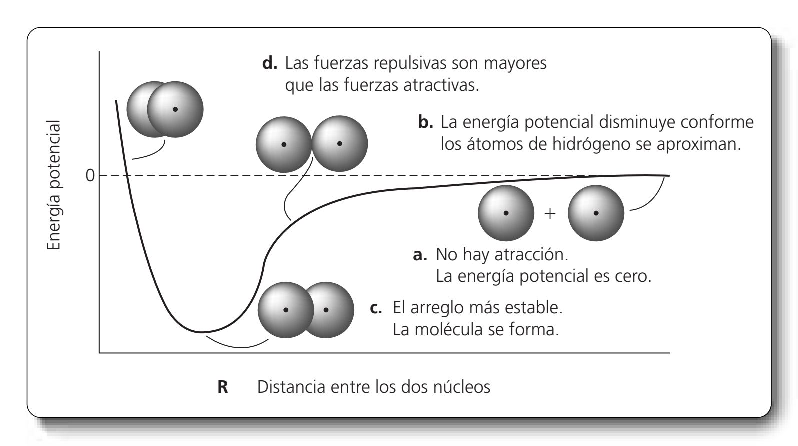


Figura 4.17
En la figura, R es la distancia que separa a los dos protones. Arbitrariamente establecemos, cuando R es muy grande, que los dos átomos separados tienen una energía de cero. Conforme ambos átomos se aproximan, la energía se reduce debido a que los electrones se sitúan en la zona en la que permiten evitar la repulsión nuclear, hasta llegar a la distancia mínima de 0.74 Å. Si la separación se reduce aún más, la repulsión protón-protón no puede detenerse y la energía total crece y crece incesantemente.

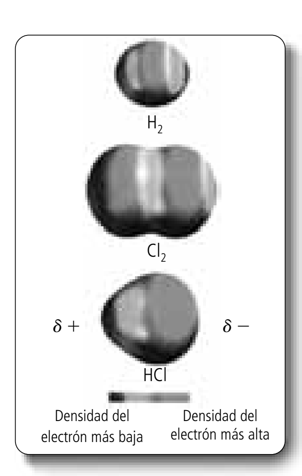


Figura 4.18
Moléculas de H_2, Cl_2 y HCl, esta última con la representación de cargas parciales.

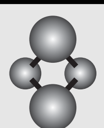
El enlace covalente polar

Si son iguales los átomos que forman una molécula diatómica covalente, los electrones se comparten equitativamente entre ambos. Tal es el caso del H_2, el N_2 o el O_2. Estos enlaces se conocen como **enlaces covalentes puros o no polares**. Sin embargo, cuando la molécula está formada por dos átomos diferentes puede ocurrir que uno de ellos atraiga con más fuerza a los electrones de enlace. Así, existe una alta probabilidad de que los electrones compartidos estén más cercanos a ese átomo más atractivo.

Por ejemplo, cuando se forma el cloruro de hidrógeno, HCl, el cloro atrae con más fuerza a los electrones que el hidrógeno. Los electrones se comparten entre los dos átomos, no se han cedido de uno a otro como en el caso de un enlace iónico. A pesar de ello, como uno de los átomos atrae más a los electrones esto resulta en un leve exceso de carga negativa en ese átomo y en una pequeña deficiencia de carga eléctrica negativa (lo que es equivalente a tener un ligero exceso de carga positiva) en el átomo que atrae con menos fuerza a los electrones. Esta situación se representa con la letra griega delta (δ) seguida del signo correspondiente a la carga eléctrica en exceso. La δ representa una carga parcial de magnitud menor a la carga de un electrón. La molécula de HCl se puede entonces escribir como en la figura 4.18.

Esta situación, en la que dos cargas eléctricas de signo opuesto están separadas por una cierta distancia, se conoce como un **dipolo eléctrico**. Cuando un enlace covalente presenta un dipolo se forma un **enlace covalente polar**. Las moléculas que están formadas por átomos diferentes, generalmente forman enlaces covalentes polares.

- En el enlace iónico un átomo ha ganado los electrones que el otro átomo ha perdido.
- En el enlace covalente, los electrones se comparten entre los átomos.
- Un enlace covalente puede ser polar o no polar. Ello depende de la atracción relativa de los electrones por los átomos que intervienen en el enlace.



EN EQUIPO:
El enlace covalente

A continuación te presentamos una tabla con los valores relativos de la energía y de la distancia de enlace para diferentes compuestos moleculares con enlaces covalentes puros o covalentes polares. Arbitrariamente se han tomado como unidad los datos del H_2.

Compuesto	Energía de enlace con relación al H_2	Distancia de enlace con relación al H_2	Característica del enlace
H_2	1	1	electrones
F_2	0.36	1.92	compartidos
O_2	1.15	1.64	equitativamente
N_2	2.18	1.49	
HF	1.32	1.24	electrones
HCl	1	1.72	compartidos
HI	0.69	2.16	desigualmente

1. Coloca en un diagrama cartesiano de energía de enlace contra distancia de enlace los valores dados en la tabla. Observa si los enlaces covalentes no polares o polares se agrupan en diferentes zonas o no es el caso. ¿Se puede generalizar con estos datos un criterio para determinar la característica del enlace?

2. ¿Cuál es la diferencia entre H_2 y HCl? ¿Qué efecto tiene sustituir un átomo de hidrógeno por uno de cloro en los parámetros de enlace?

Formen equipos de tres personas y discutan sus respectivas respuestas. Saquen entre todos sus conclusiones.

Electronegatividad

A la capacidad de un átomo en una molécula de atraer hacia sí mismo a los electrones en un enlace, el científico estadounidense Linus Pauling la llamó **electronegatividad** y le asignó el símbolo χ (letra “ji” griega). En general, los electrones que participan en un enlace covalente están más cercanos del átomo con un valor más grande de χ, y la carga parcial negativa (δ^-) se sitúa sobre ese átomo. De manera equivalente, la carga parcial positiva (δ^+) queda en el átomo con un valor más pequeño de electronegatividad.

Linus Pauling propuso una teoría para estimar la electronegatividad de los átomos. Analizó una gran cantidad de información experimental y logró asignar un valor para cada uno de los elementos de la tabla periódica, mismos que se encuentran en la tabla 4.5.

Aumento de electronegatividad →

Aumento de electronegatividad ↑

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 2.1																	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9																

Tabla 4.5
La electronegatividad de los elementos, según Pauling. Se muestra su tendencia creciente al avanzar a la derecha en un período y hacia arriba en una familia.

Es importante que te familiarices con la electronegatividad y con la manera en que varía a lo largo de la tabla periódica, ya que esta propiedad resulta muy útil para explicar y predecir gran cantidad de reacciones y de propiedades químicas.

Si te fijas en la tabla 4.5, notarás que, en general, la electronegatividad se incrementa al moverse de izquierda a derecha en la tabla y que disminuye de arriba a abajo. De esta forma, el valor máximo de electronegatividad lo tiene el flúor (4.0), y el mínimo lo tienen el cesio y el francio (0.7).

> La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo en una molécula para atraer hacia sí mismo los electrones de un enlace.

La predicción del tipo de enlace

La diferencia en los valores de electronegatividad de dos átomos que se enlazan puede usarse como una guía para proponer el tipo de enlace que existe entre ellos. Cuando la diferencia de electronegatividad $\chi_A - \chi_B$ es muy grande, el enlace entre A y B es iónico. Si $\chi_A - \chi_B$ es pequeña, el enlace entre A y B es covalente polar. Finalmente, si $\chi_A - \chi_B$ es cero, se trata de un enlace covalente no polar entre A y B.

Con base en un cúmulo de información, se ha propuesto un criterio que, aunque no es infalible, puede guiarnos para decidir el tipo de enlace químico que predomina en un momento dado:

Si $\chi_A - \chi_B$ es mayor o igual a 1.7, el enlace se considera más iónico que covalente. Por otra parte, cuando $\chi_A - \chi_B$ vale entre 0.1 y 1.7, el enlace es covalente polar. Si $\chi_A - \chi_B$ es cero, se trata de un enlace covalente no polar.

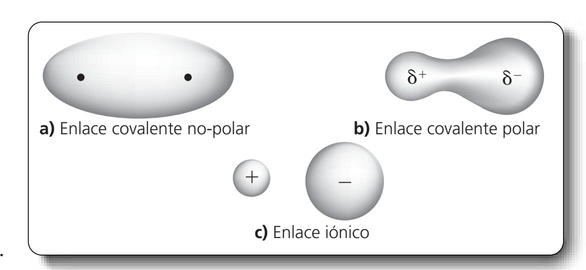


Figura 4.19
Modelos que representan **a)** un enlace covalente no polar, **b)** un enlace covalente polar y **c)** un enlace iónico.

En la figura 4.19 tienes un esquema simple de los tres tipos de enlace.

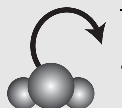
La tabla 4.6 presenta la relación entre el tipo de enlace y la diferencia de valores de electronegatividad.

Tabla 4.6
Relación entre la diferencia de electronegatividad y la formación de enlaces iónicos, covalentes no polares y covalentes polares. Se aprecia como se distribuyen los electrones.

Diferencia de eletronegatividades entre los átomos que se enlazan	Tipo de enlace	Carácter covalente	Carácter iónico
Cero	Covalente	↑ crece	↓ crece
Intermedia	Covalente polar		
Grande	Iónico		

Es importante señalar nuevamente que el criterio de la diferencia de electronegatividades es hasta cierto punto arbitrario y falible. Hay compuestos en los que $\chi_A - \chi_B$ nos adelantaría que son iónicos y, sin embargo, al no conducir la electricidad parecen ser covalentes. ¿En qué hay que creer, en el modelo o en el resultado de la medición experimental? Por supuesto que en el experimento.

Recuerda. Los modelos de enlace químico surgen para explicar propiedades como la conductividad eléctrica, que es algo medible, una realidad. Si el modelo predice una cosa y del experimento resulta otra cuestión, es porque el modelo, para ese ejemplo, no funciona. Estos modelos son útiles en una gran cantidad de compuestos, y por eso se utilizan, pero no pierdas de vista que puede haber excepciones en las que el modelo fracase.



TE TOCA A TI:
¿Enlace iónico, covalente polar o covalente no polar?

De acuerdo con el criterio de diferencia de electronegatividades, clasifica el enlace de cada una de las siguientes sustancias como iónico, covalente polar o covalente no polar. Cuando sea pertinente hacerlo, muestra la carga parcial con δ+ o δ− en cada uno de los átomos.

a) NaF **b)** N_2 **c)** BrF
d) HBr **e)** RbCl **f)** CsFr **g)** PH_3

TE TOCA A TI:
Predicción de propiedades

¿Pasa la prueba el criterio de la diferencia de electronegatividades?

Para los siguientes halogenuros de elementos de la primera, segunda, decimotercera y decimocuarta familias

LiF	BeF_2	BF_3	CF_4
LiCl			
LiBr			
LiI			

Consulta los puntos de fusión en un manual de datos químicos (ver CRC en la bibliografía) y compáralos con la diferencia de electronegatividades de cada par de elementos. Indica si existe una relación entre ambos parámetros y si el criterio de diferencia de electronegatividades para definir si un compuesto dado es covalente o iónico se satisface. ¿No te sorprende el estado físico a temperatura ambiente de los compuestos BF_3 y CF_4?

El modelo de enlace y otras propiedades

Con el modelo de enlace químico que se acaba de esbozar, podemos proponer el tipo de enlace que se forma en un compuesto y, predecir algunas propiedades del mismo, como su comportamiento frente al paso de la corriente eléctrica o la magnitud relativa de su punto de fusión. Veremos ahora que también puede guiarnos en el estudio de otras propiedades.

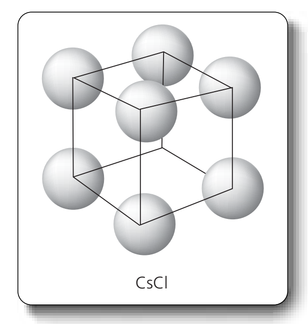


Figura 4.20 Estructura cristalina del cloruro de cesio. El ion cesio es más grande que el ion sodio, así que alrededor de él pueden colocarse ocho cloruros. Hay que imaginar la estructura de la malla cristalina del CsCl como un conjunto enorme de cubos como el que se muestra, pegados cara con cara uno tras otro, en todas direcciones. ¿Logras imaginar en ese arreglo de cubos que cada cloruro está rodeado también por ocho iones cesio?

Cristalinidad

En un cristal iónico, los átomos se acomodan ordenadamente. Recuerda el caso del NaCl de la figura 4.8. Observa también otro tipo de estructura iónica, la del cloruro de cesio, en la figura 4.20.

Para reducir la repulsión entre los iones con la misma carga, los iones se acomodan de tal forma que los primeros vecinos de un ion positivo siempre son iones negativos, y viceversa. Esto obliga a que exista un orden notable en el arreglo. Así, estos compuestos forman un empaquetamiento ordenado en el que las atracciones son máximas y las repulsiones mínimas. Ese arreglo iónico, ordenado a nivel microscópico, se manifiesta macroscópicamente como un cristal. Los compuestos iónicos tienen apariencia de cristales.

A pesar de que en los compuestos con enlaces covalentes no existe una repulsión de iones, hay compuestos covalentes con una estructura cristalina donde el arreglo también es ordenado, como es el caso del diamante o el azúcar. Vemos que la presencia de iones en un material no es necesaria para que éste presente una estructura cristalina. Los compuestos covalentes pueden ser cristalinos o no.

La presencia de iones en un sólido implica una estructura cristalina, pero una estructura cristalina no necesariamente implica la presencia de iones.

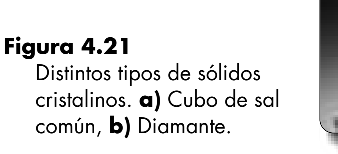


Figura 4.21 Distintos tipos de sólidos cristalinos. **a)** Cubo de sal común, **b)** Diamante.





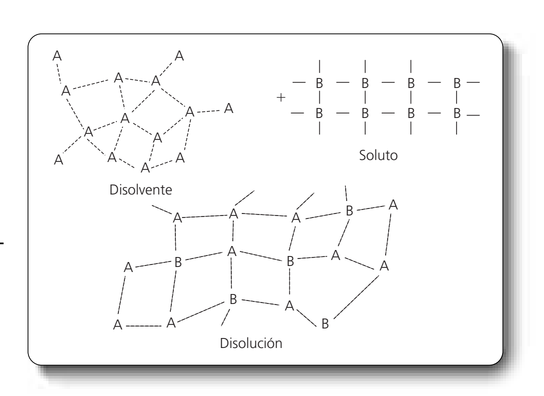


Figura 4.22
Proceso de disolución de un compuesto A en un disolvente B. Si la fuerza de interacción entre las entidades del disolvente, B–B, y del soluto, A–A, son menores que la nueva interacción A–B, entonces sí ocurre la disolución.

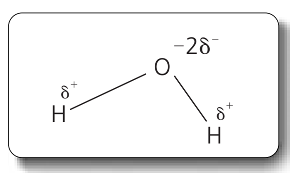


Figura 4.23
En la molécula de agua se forman dos dipolos: δ^{+} δ^{-}, siendo el oxígeno el átomo sobre el cual se sitúan las dos cargas negativas.

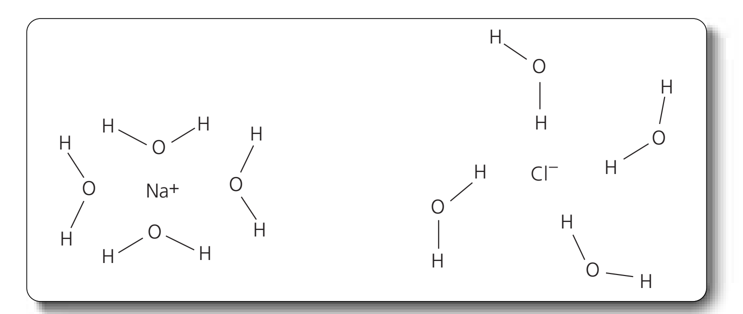


Figura 4.24
La disolución del NaCl en agua se logra por las interacciones atractivas fuertes entre los iones positivos y negativos del cristal con los dipolos del agua. Se dice que los iones se "solvatan", es decir, quedan rodeados por moléculas de agua orientadas apropiadamente, de acuerdo con la carga del ion.

Solubilidad

En una disolución, al compuesto presente en menor proporción se le llama **soluto**, y **disolvente** al que se encuentra en mayor cantidad. Para que un soluto se disuelva en un disolvente, las atracciones entre las entidades que forman el soluto y las que forman el disolvente tienen que ser mayores que las que existen entre las entidades del soluto o el disolvente entre sí. (Ver figura 4.22).

Un disolvente por excelencia es el agua. Las moléculas del agua están formadas por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. Como la electronegatividad del oxígeno ($\chi_O = 3.5$) es mayor que la del hidrógeno ($\chi_H = 2.1$) (tabla 4.5), en el agua se forma un enlace covalente muy polar. De esta forma, en el agua existe un dipolo permanente, con una parte negativa alrededor del oxígeno y otras dos porciones positivamente cargadas alrededor de los hidrógenos (ver figura 4.23).

Cuando el agua moja un cristal iónico, se establecen interacciones fuertes entre el dipolo del agua y los iones. La carga parcial negativa de la molécula de agua atrae a los cationes, mientras que la positiva de los hidrógenos hace lo correspondiente con los aniones. Estas nuevas atracciones pueden llegar a vencer la energía de cohesión del sólido, el cual, en ese caso, acaba por disolverse. De esta manera, una buena cantidad de sólidos iónicos se disuelven totalmente en el agua, como es el caso del NaCl. Los dipolos del agua se orientan adecuadamente alrededor de los iones, con lo que se presenta el fenómeno de **solvatación** (ver figura 4.24).

¿Podemos decir que todos los compuestos iónicos son solubles en agua? Analicemos los ejemplos de la tabla 4.1 para decidir la respuesta. Entre ellos, por su comportamiento como conductores de la electricidad, concluimos que NaCl y $Ca_5(PO_4)_3OH$ son compuestos iónicos. Recordamos que este último es el material que forma huesos y dientes. Sin hacer ningún experimento más que observarte a ti mismo, puedes concluir que la hidroxiapatita no se disuelve en agua. Los dientes no se te disuelven con la saliva ¿verdad? Es claro que no todos los compuestos iónicos son solubles en agua. Cuando la atracción entre los iones en el sólido es más fuerte que su interacción con el dipolo de la molécula de agua, el compuesto no se disuelve. (Ver figura 4.25)



Figura 4.25
Los dientes no se disuelven en agua.

Figura 4.26
Los compuestos covalentes polares se disuelven en agua. Esquema de la disolución metanol-agua, donde se ve la interacción entre los dos dipolos.

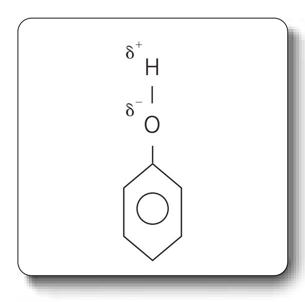


Figura 4.27
El fenol es un sólido covalente polar.

Pero, ¿qué ocurre con los compuestos formados por enlaces covalentes? Resulta que una gran cantidad de ellos se disuelven totalmente en agua, como el azúcar o el etanol, mientras que muchos otros son totalmente insolubles, como el disulfuro de carbono, CS_2. Lo interesante es que aquéllos cuyos enlaces covalentes son polares, generalmente sí son solubles en agua. En este caso, la interacción ocurre a través de los dipolos del disolvente (agua) y los del soluto (el compuesto covalente polar). Observa en la figura 4.26 la interacción entre agua y etanol, dos compuestos que son polares debido a la alta electronegatividad del oxígeno.

De los ejemplos expuestos, resumimos que el fenol y el azúcar son compuestos covalentes, ya que no conducen la electricidad, pero son solubles en agua porque sus enlaces son covalentes polares.

Entonces, ¿tiene algo que ver el tipo de enlace químico presente en un compuesto con su solubilidad en distintos disolventes?

Podemos establecer que la presencia de entidades con enlaces covalentes polares en un sólido puede favorecer su solubilidad en un disolvente polar, como el agua. Pero, desafortunadamente, no es posible generalizar. Por ejemplo, los hidrocarburos forman también enlaces covalentes con cierta polaridad, pues para el carbono $\chi_C = 2.5$ y en el hidrógeno $\chi_H = 2.1$. Quizá por esta pequeña diferencia de electronegatividades, estos compuestos no son solubles en agua.

De igual forma podemos decir que los compuestos que tienen enlaces iónicos pueden ser solubles o insolubles en agua, lo que depende de las fuerzas de atracción entre sus iones.



DESCÚBRELO TÚ: **¿Iónico o covalente?**

¿Cuál es el mejor criterio para clasificar a los compuestos iónicos y covalentes?

Material

- Tubos de ensayo y gradilla.
- Aparato para la determinación de puntos de fusión (ver figura 1.10).
- Aparato para detectar el paso de la corriente eléctrica (Ver figura 2.33).
- Yoduro de plomo [PbI_2]; nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]; fenol [C_6H_6O]; benzofenona [$C_{13}H_{10}O$] y acetato de sodio [CH_3COONa].
- Dos muestras desconocidas (A y B).

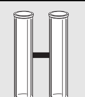
Procedimiento

1. Usando tus conocimientos previos, clasifica cada una de las sustancias propuestas como iónica o covalente.
2. Anota en cada caso, si la sustancia tiene aspecto cristalino o no.
3. A una pequeña muestra de cada una de ellas, intenta disolverla en agua *destilada* y, si es el caso, prueba si la disolución resultante conduce la corriente.
4. A cada una de las sustancias determínales el punto de fusión (pueden ponerse varias muestras *muy pequeñas* en el mismo cubre-objetos).
5. Intenta fundir cada una de ellas con el mechero en un pequeño vaso de precipitados y prueba si conducen la corriente eléctrica al estar fundidas.
6. Con tus resultados, construye una tabla que contemple: tipo de compuesto, si es cristalino o no, si es soluble en agua o no, si conduce la electricidad disuelto en agua o no, su punto de fusión y si conduce la electricidad fundido o no).

Ahora realiza las mismas pruebas a las sustancias desconocidas A y B y con la información obtenida, clasifica cada una de ellas como iónica o covalente.

De los compuestos con los que has trabajado, no te deshagas del yoduro de plomo, ya que este metal es peligroso para la salud y no conviene arrojarlo al drenaje. Fíltralo y guárdalo para otro experimento.

¿Cuál es el mejor criterio para clasificar los compuestos iónicos y covalentes?



HERRAMIENTA:

Valencia de los elementos más comunes

La valencia ordinaria de los elementos representativos (grupos 1, 2 y 13 a 18 de la tabla periódica larga) se puede obtener directamente con el conocimiento del grupo al cual pertenecen.

Por ejemplo, los elementos de los grupos 1 y 17 son frecuentemente monovalentes, debido a que los del grupo 1 tienden a formar iones positivos monocargados y los del 17 forman iones negativos monocargados. Algo similar sucede con los elementos de los grupos 2 y 16, que son divalentes, así como con los grupos 3 y 15, todos trivalentes (ver tabla 4.7). Los elementos del grupo 14 los hemos separado arbitrariamente en dos columnas, dado el carácter metálico de los dos últimos elementos de la familia, estaño y plomo.

Tabla 4.7
Valencias de los elementos representativos de la tabla periódica. Se presentan los iones más frecuentes de estos elementos.

Valencia 1		Valencia 2		Valencia 3		Valencia 4	
Grupo 1	Grupo 17	Grupo 2	Grupo 16	Grupo 3	Grupo 15	Grupo 14	Grupo 14
H^+	F^-	Be^{2+}	O^{2-}	B^{3+}	N^{3-}	Sn^{4+} (IV)	C^{4-} (IV)
Li^+	Cl^-	Mg^{2+}	S^{2-}	Al^{3+}	P^{3-}	Pb^{4+} (IV)	Si^{4-} (IV)
Na^+	Br^-	Ca^{2+}	Se^{2-}				
K^+		Sr^{2+}					

Para prepararnos a escribir fórmulas y nombrar compuestos, es necesario aprender algunas cosas más, relativas a los iones negativos, los iones de los metales de transición y los iones compuestos:

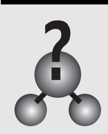
- Los iones negativos de la tabla 4.7 se nombran con la terminación *-uro*. Tenemos como ejemplos: *fluoruro*, F^-; *cloruro*, Cl^-; *sulfuro* (el de azufre), S^{2-}, y *nitruro*, N^{3-}. La única excepción es el ion *óxido*, O^{2-}.
- En algunos casos los metales de transición forman compuestos con iones que tienen dos o más cargas diferentes, como es el caso de cobre y hierro. Se dice que estos elementos tienen dos o más valencias distintas. Entonces, se habla de los iones cobre (I) y cobre (II), hierro (II) y hierro (III). Es decir, para nombrar estos iones se

coloca la carga del catión como número romano entre paréntesis a la derecha del nombre del elemento (ver tabla 4.8).

- Existen iones compuestos, formados por dos o más elementos, que a veces son monocargados, dicargados o tricargados. La tabla 4.8 incluye a los más comunes y sus nombres.

Tabla 4.8
Carga y nombre de algunos iones de los metales de transición y de los iones compuestos más comunes.

Valencia 1		Valencia 2		Valencia 3	
Ion	**Nombre**	**Ion**	**Nombre**	**Ion**	**Nombre**
Cu^{+}	cobre (I)	Zn^{2+}	zinc	Cr^{3+}	cromo (III)
Ag^{+}	plata	Cu^{2+}	cobre (II)	Fe^{3+}	hierro (III)
Au^{+}	oro (I)	Cr^{2+}	cromo (II)	Au^{3+}	oro (III)
NH_4^{+}	amonio	Fe^{2+}	hierro (II)		
OH^{-}	hidroxilo	CO_3^{2-}	carbonato	PO_4^{3-}	fosfato
CN^{-}	cianuro	SO_4^{2-}	sulfato	PO_3^{3-}	fosfito
NO_3^{-}	nitrato	SO_3^{2-}	sulfito		
NO_2^{-}	nitrito				



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Escritura de fórmulas

Preguntas

a) ¿Con cuántos iones CN^{-} se combinan los iones plata, calcio, cromo (III) y estaño o (IV)?

b) ¿Cuántos iones amonio (NH_4^{+}) se combinan con los iones bromuro, carbonato, sulfato y fosfato?

c) ¿Con cuántos iones nitrato se combina el hierro?

d) ¿Con cuántos sulfuros se combinan los iones cobre (I), magnesio y hierro (III)?

Respuestas

a) Como la carga del ion cianuro es uno, se requiere un cianuro para satisfacer la valencia de la plata, dos para el bario, tres para el cromo(III) y cuatro para el estaño (IV). Por tanto, las fórmulas son:

$$AgCN, \quad Ba(CN)_2, \quad Cr(CN)_3, \quad Sn(CN)_4$$

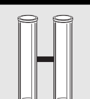
b) Como el amonio también es univalente, la respuesta es:

$$NH_4Br, \quad (NH_4)_2CO_3, \quad (NH_4)_2SO_4, \quad (NH_4)_3PO_4$$

c) De la tabla 4.8, es claro que el hierro ocupa un lugar con valencia 2 y otro con valencia 3. Hablamos entonces de los iones Fe (II) y Fe (III). Si el ion Fe (II) se combina con nitrato, se tiene la fórmula $Fe(NO_3)_2$ o nitrato de hierro (II). Por el contrario, si es el ion Fe (III) el que se combina con nitrato, entonces la fórmula será $Fe(NO_3)_3$ o nitrato de hierro (III).

d) En este caso el azufre es divalente, así que se combina con dos iones cobre (I) o con un magnesio. Para el hierro (III), la solución consiste en considerar tres azufres (con carga total de 6-) y dos hierros (III) (también con 6 cargas, ahora positivas). En resumen, las fórmulas son:

$$Cu_2S, \quad MgS, \quad Fe_2S_3$$



HERRAMIENTA:
Nomenclatura

De óxidos

Los óxidos son los compuestos binarios de cualquier elemento con el oxígeno. Para nombrar los óxidos de los metales se usa la palabra **óxido** seguida de la palabra "de" y el nombre del ion metálico:

Na_2O	FeO	Al_2O_3
óxido de sodio	óxido de hierro (II)	óxido de aluminio



Figura 4.28
Los cristales de cuarzo son óxido de silicio: SiO_2.

Por su parte, para nombrar a los óxidos de los no-metales, se usan prefijos que indican el número total de oxígenos y de no-metal en la fórmula.

CO_2	SO_3	N_2O_5
dióxido de carbono	trióxido de azufre	pentóxido de dinitrógeno

En estos compuestos los no-metales adquieren valencias grandes: cuatro el carbono del CO_2, seis el azufre del SO_3 y cinco el nitrógeno del N_2O_5.

En el CO, gas sumamente venenoso que se libera en las combustiones incompletas de materia orgánica, la valencia del carbono es dos. Su nombre es monóxido de carbono.

De hidróxidos

Los hidróxidos son compuestos de un ion metálico con iones hidroxilo, OH^-.



Figura 4.29
La cal que se usa para la construcción es hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$.

Su nomenclatura es muy simple: consta de la palabra **hidróxido** seguida de "de" y del nombre del ion metálico:

KOH	$Ba(OH)_2$	$Cr(OH)_3$
hidróxido de potasio	hidróxido de bario	hidróxido de cromo (III)

Los hidróxidos se pueden producir al agregar agua al óxido de un metal:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2\ KOH$$

$$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$$

$$Cr_2O_3 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Cr(OH)_3$$

De ácidos

Existen dos tipos de ácidos:

a) Los hidrácidos, compuestos por un no metal e hidrógeno. Se nombran con la palabra **ácido** y el nombre del no metal con el sufijo *-hídrico*. No obstante, la tendencia moderna es nombrarlos como derivados del anión (con el sufijo *-uro*). Por ejemplo,

	HCl	H_2S
TRADICIONAL	ácido clorhídrico	ácido sulfhídrico
MODERNA	cloruro de hidrógeno	sulfuro de hidrógeno

b) Los oxiácidos, en los que el no metal está acompañado de oxígeno (en un anión compuesto) y que contienen también hidrógeno. Su nomenclatura consta de la palabra "ácido", seguida del nombre del anión compuesto, pero debe reemplazarse el sufijo *-ato* por *-ico*, y el *-ito* por *-oso*:

H_2SO_4	HNO_3	HNO_2
ácido sulfúrico	ácido nítrico	ácido nitroso

Los oxiácidos son el producto de la reacción de los óxidos de los no metales con el agua:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$$

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_2$$

De sales

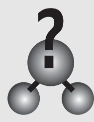
Cuando los iones metálicos sustituyen al H^+ de los ácidos se forman sales, que se nombran iniciando con la raíz del nombre del anión, seguida de la terminación *-uro* —si proviene del hidrácido— o con *-ato* o *-ito* —si derivan del oxiácido. En las fórmulas siempre se empieza con el símbolo del metal:

a) Sales derivadas de hidrácidos:

NaCl	CuS	$AlBr_3$
cloruro de sodio	sulfuro de cobre (II)	bromuro de aluminio

b) Sales derivadas de oxiácidos

Cu_2SO_3	KNO_3	$MgCO_3$
sulfito de cobre (I)	nitrato de potasio	carbonato de magnesio



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Fórmula a partir del nombre de un compuesto

Escribe las fórmulas de:

a) tetróxido de dinitrógeno

b) óxido de cobre (I)

c) selenuro de hidrógeno

d) sulfuro de calcio

e) hidróxido de hierro (III)

f) nitrito de potasio

g) sulfato de aluminio

a) Compuesto binario de dos no metales: oxígeno y nitrógeno. En este caso los prefijos indican inmediatamente el número de átomos presentes en la fórmula. Ésta se inicia con el no metal y luego con el oxígeno: N_2O_4.

b) Compuesto binario de un metal (cobre) con oxígeno. Como éste es divalente, se requieren dos cobres (I) para satisfacer las capacidades de combinación de ambos. En la fórmula se escribe primero el metal y luego el oxígeno: Cu_2O.

c) Compuesto binario de hidrógeno y selenio. El selenio es divalente (ver tabla 4.7) que está en el mismo grupo que el oxígeno y el azufre), por lo que se combina con dos hidrógenos, ya que éstos son monovalentes. En ácidos siempre se comienza la fórmula por el hidrógeno: H_2Se.

d) Compuesto binario (se reconoce por el sufijo *-uro*) de azufre y calcio. Siempre se empieza la fórmula por el metal, y como ambos son divalentes es: CaS.

e) Los hidróxidos tienen un metal (hierro, en este caso) y iones hidroxilo OH^-. Como éstos tienen valencia uno y el metal es trivalente, la fórmula es: $Fe(OH)_3$.

f) El potasio es monovalente y el nitrito también: KNO_2.

g) El aluminio tiene valencia tres, mientras que el sulfato dos. La fórmula se obtiene invirtiendo estos datos y colocándolos como subíndices: $Al_2(SO_4)_3$.

EL ENLACE QUÍMICO Y LOS ELECTRONES

En 1869, Mendeleiev llegó a su arreglo periódico de manera empírica, al organizar las diversas propiedades de los elementos, pero crucialmente al analizar su valencia. Después del descubrimiento del electrón, en 1897, era el momento de intentar modelos químicos del enlace en los que los electrones empezaran a jugar un papel importante para descifrar esa valencia o capacidad de combinación de los elementos.

Stark, antes del descubrimiento del núcleo, consideró que los electrones pudieran ser responsables de unir en los enlaces las partes positivas de dos átomos. Fue John Joseph Thomson quien propuso hacia 1907 la idea de la compartición de electrones como fuerza enlazante. Un año más tarde, Ramsay, descubridor de los gases nobles, dice contundentemente:

Los electrones sirven como lazo de unión entre átomo y átomo.

No obstante, es hasta 1916 cuando los químicos toman en consideración plena a los electrones para interpretar la periodicidad del comportamiento químico y lo hacen atinadamente a través de modelos simples. Es entonces cuando surgen los modelos del enlace iónico y covalente, lo que adicionalmente nos proporciona una forma apropiada de representarlos.

Estructuras de Lewis y la regla del octeto

En 1916 y de manera independiente, Gilbert Newton Lewis, químico estadounidense, y Walther Kossel, físico alemán, idearon un modelo sencillo en el que los electrones externos, o de valencia, se representan en forma de puntos.

> Los electrones más externos de los átomos se conocen como **electrones de valencia,** ya que son los responsables de enlazarse químicamente con los átomos vecinos.

En el capítulo 2, en la sección INTRODUCCIÓN A LA TABLA PERIÓDICA, construimos el ordenamiento de Mendeleiev basados precisamente en el concepto de valencia. En las columnas de la tabla 2.8 del capítulo 2 se colocaron los elementos ordenados por esta propiedad. Recordemos:

- La primera columna contiene elementos con valencia uno, como hidrógeno, litio, sodio y potasio.
- En la segunda, los hay divalentes, como berilio, magnesio y calcio.
- En la tercera columna aparecen boro y aluminio, ambos trivalentes.
- Carbono y silicio ocupan la cuarta columna, por su tetravalencia.
- En la quinta columna encajan nitrógeno, fósforo y arsénico. No obstante, el encabezado de dicha columna habla de su trivalencia. Nota que la valencia principal de los elementos decae a partir de la cuarta columna.
- Con una reducción similar, en la sexta columna se presentan oxígeno, azufre y selenio, divalentes.
- En la séptima aparecen ahora nuevamente elementos monovalentes, como flúor, cloro y bromo.

- Finalmente, después de su descubrimiento, la octava columna la ocupan los gases nobles helio, neón, argón y kriptón, que tienen valencia cero, pues no forman compuestos químicos. Su capacidad de combinación es cero.

La idea central de Lewis y Kossel fue relacionar el número de electrones de valencia en cada elemento con la columna de la tabla periódica en la que se encuentran. Es decir, proponen que los elementos de la primera columna tienen un electrón de valencia, los de la segunda dos y así, sucesivamente, hasta los gases nobles, con ocho. ¿Por qué entonces la valencia decae a partir de la cuarta columna? Acerquémonos un poco al modelo de Lewis y Kossel.

La representación de Lewis, llamada **estructura de puntos** o **estructura de Lewis**, contiene dos porciones fundamentales:

- El llamado **kernel** (*centro* o *núcleo* en alemán) representado por el símbolo del elemento. El kernel contiene tanto al núcleo como a los electrones internos (los que no son de valencia y, por tanto, no participan en el enlace) y
- Los puntos, que representan a los electrones de valencia. Éstos se colocan alrededor del símbolo, en los vértices de un cuadrado imaginario (la representación inicial de Lewis fue la de un cubo, por contar esta figura con ocho vértices).

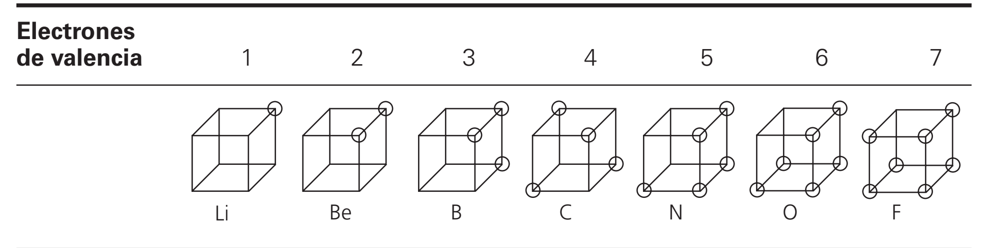
El número de puntos, o sea, el número de electrones de valencia, coincide con la columna en la que se encuentra el elemento en la tabla periódica. Cuando hay más de cuatro electrones de valencia se acostumbra acoplar los electrones por pares. En la tabla 4.9 se muestran las estructuras de Lewis de los elementos del primer período de la tabla: hidrógeno y helio. En forma similar, en la tabla 4.10 se colocan las estructuras de Lewis de los elementos del segundo período.

Tabla 4.9
Estructuras de Lewis de los elementos del primer período de la tabla periódica.

Símbolo	**H**	**He**
Electrones de valencia	1	2
Estructura De Lewis	H•	•He•

Tabla 4.10
Estructuras de Lewis de los elementos del segundo período (tomadas de Gilbert N. Lewis, *Journal of the American Chemical Society,* 1916).

Electrones de valencia	1	2	3	4	5	6	7



.

Para describir al enlace, tanto Lewis como Kossel proponen que los átomos, al combinarse, tienden a terminar con el mismo número de electrones de valencia que los gases nobles. Como todos los gases nobles tienen ocho electrones de valencia (con excepción del helio que tiene sólo dos), a esta propuesta se le conoce como la “**regla del octeto**”.

> Para Kossel, el octeto de electrones se logra mediante la pérdida de electrones en un átomo y la ganancia de electrones en el otro, lo que da lugar a los iones correspondientes. Por su parte, Lewis abrió la posibilidad de que los átomos compartan electrones. De esta forma, podemos decir entonces que Kossel es el "padre" del enlace iónico y Lewis el del covalente.

Figura 4.30
Reacción de formación del LiF, representada con estructuras de Lewis.

Para empezar, veamos cómo las estructuras de Lewis se utilizan para escribir reacciones de formación de compuestos iónicos, como el LiF incluido en la figura 4.30. El electrón del litio se transfiere al flúor. Queda por una parte el kernel del litio, cargado positivamente, y el ion fluoruro, con su octeto completo.

En el esquema de Lewis, las mismas estructuras se emplean para representar enlaces covalentes. La formación de la molécula de hidrógeno se puede observar en la figura 4.31. Los dos electrones están asociados o compartidos entre ambos núcleos. En este caso, cada átomo de hidrógeno tiene el mismo número de electrones que el helio, por lo que se cumple la regla de Lewis y Kossel.

Figura 4.31
Reacción de formación del H_2, representada con las estructuras de Lewis correspondientes.

Figura 4.32
Formación de la molécula de flúor, representada con estructuras de Lewis.

De la misma forma que el hidrógeno, el flúor puede formar un enlace covalente con otro átomo de flúor. La estructura de puntos del átomo de flúor (ver tabla 4.10) muestra un electrón de valencia que no tiene par, es decir, que no está apareado. Cuando dos átomos de flúor se aproximan, los electrones no apareados son compartidos por los dos núcleos y se forma un enlace covalente. Así se obtiene la molécula F_2, como se observa en la figura 4.32. De esta forma, ambos átomos tienen ocho electrones de valencia y se cumple la regla del octeto.



¿CÓMO SE RESUELVE?: **Estructuras de Lewis**

Escribe con estructuras de Lewis la reacción de formación del fluoruro de magnesio.

Figura 4.33
Estructura de Lewis del magnesio.

La estructura de Lewis del flúor se encuentra en la tabla 4.10 y la del magnesio es similar a la del berilio, por pertenecer al mismo grupo (el 2) de la tabla periódica. En general, los elementos del mismo grupo en la tabla periódica tienen igual número de electrones de valencia.

Al consultar la tabla 4.10, que contiene las electronegatividades de Pauling, constatamos que es muy alta la diferencia, en este caso $\chi_F - \chi_{Mg} = 4.0 - 1.2 = 2.8$, por lo que esperamos un enlace iónico.

Figura 4.34
Esquema con estructuras de Lewis de la reacción de formación del fluoruro de magnesio.

El magnesio puede perder sus dos electrones de valencia y entregarlos a dos flúores, para que ambos completen su octeto. Los iones que se forman son un Mg^{+2} y dos F^{-1}. La reacción de formación del fluoruro de magnesio se da en la figura 4.34.

Vemos que el modelo de enlace iónico y el patrón de estructuras de Lewis nos puede llevar a la fórmula correcta del compuesto, que en este caso es MgF_2.

TE TOCA A TI:

Estructuras de Lewis

1. Escribe las estructuras de Lewis de los siguientes elementos a partir de su posición en la tabla periódica:

   a) bromo **b)** xenón **c)** fósforo
   d) rubidio **e)** aluminio **f)** calcio

2. Utiliza estructuras de puntos para representar la reacción de formación de los siguientes compuestos iónicos, con sus fórmulas correctas:

   a) fluoruro de rubidio **b)** cloruro de aluminio
   c) bromuro de calcio

Para escribir las estructuras de Lewis

Para escribir las estructuras de puntos de un compuesto más complicado, se pueden seguir las siguientes reglas:

- Observa el tipo y el número de átomos que tiene el compuesto, a partir de su fórmula química.
- Determina el número de electrones de valencia que tiene cada átomo, para lo cual puedes utilizar su posición en la tabla periódica. Con esta información también conoces el número total de electrones de valencia que vas a utilizar para construir la estructura de puntos.
- Dibuja una propuesta de esqueleto para el compuesto. Para ello une los átomos presentes entre sí con líneas rectas (éstas representan pares de electrones compartidos, o sea, **enlaces sencillos**). Este paso puede resultar difícil, ya que no es común contar con suficiente información para esbozar el esqueleto. Sin embargo, y a menos que tengas alguna otra información, asume que en moléculas sencillas que tienen un átomo de un elemento y varios átomos de otro, el átomo único está en el centro.
- Coloca los puntos alrededor de los átomos de tal manera que cada uno tenga ocho electrones (para cumplir con la regla del octeto). Recuerda que el hidrógeno es una excepción y tan sólo tendrá dos puntos.
- Verifica que el número total de electrones de valencia esté plasmado en tu estructura. Si no es el caso, posiblemente se trate de un compuesto que no satisface la regla del octeto (ve la sección "Limitaciones de la regla del octeto", en la pág. 124).

Como un ejemplo del empleo de estas reglas, en la tabla 4.11 se resume la determinación de la estructura de puntos del cloroformo, $CHCl_3$. El compuesto cumple con la regla del octeto y al completar los octetos de carbono y cloros nos encontramos con los 26 electrones de valencia en total.

Tabla 4.11
Determinación de la estructura de Lewis del $CHCl_3$.

Molécula	Tipo y número de átomos	Electrones de valencia de cada átomo	Número total de electrones de valencia	Estructura del esqueleto	Arreglo de los puntos
$CHCl_3$	C = 1 H = 1 Cl = 3	C = 4 H = 1 Cl = 7	C = 1 × 4 = 4 H = 1 × 1 = 1 Cl = 3 × 7 = 21 TOTAL = 26	H | Cl—C—Cl | Cl	H | :C̈l—C—C̈l: | :C̈l:



TE TOCA A TI:
Determinación del esqueleto

En el compuesto anterior, $CHCl_3$, hay un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno. ¿Por qué crees que se decidió colocar al carbono como átomo central y no al hidrógeno? Intenta escribir la estructura de Lewis de este compuesto con el hidrógeno como átomo central para tratar de encontrar una respuesta.

Enlaces doble y triple

En la formación de un enlace covalente participan electrones que son compartidos entre los dos átomos. Con las estructuras de puntos podemos determinar los tipos de enlaces (sencillos, dobles o triples) que se forman, bajo la premisa de que se cumple la regla del octeto. Hay que aclarar que, en ocasiones, el problema no resulta simple.

Para empezar, observa en la figura 4.35 cómo con un enlace doble puede explicarse la molécula de oxígeno, O_2, y con uno triple la de nitrógeno, N_2. Corrobora en las estructuras dadas que alrededor de cada uno de los átomos hay ocho electrones. Cuatro de ellos son compartidos por los dos átomos de oxígeno, formando un enlace doble en el O_2. Son seis los electrones del enlace triple en el N_2.

O::O   :N⋮⋮N:

O_2, oxígeno N_2, nitrógeno

Figura 4.35
Para satisfacer la regla del octeto, se propone un enlace doble (de cuatro electrones compartidos) en la molécula de oxígeno y uno triple (con seis electrones que se comparten) en la molécula de nitrógeno.

Tomemos ahora el caso del dióxido de carbono (CO_2) y tratemos de dibujar su estructura de puntos. En la tabla 4.12 se resumen la información necesaria y las estructuras posibles para esta molécula.

Tabla 4.12
Determinación de la estructura de puntos del CO_2.

Molécula	Tipo y número de átomos que forman la molécula	Electrones de valencia de cada átomo	Número total de electrones de valencia	Estructura del esqueleto	Arreglo de los puntos
CO_2	C = 1	C = 4	C = 1 × 4 = 4	O—C—O	a) :Ö—C̈—Ö:
	O = 2	O = 6	O = 2 x 6 = 12		b) :Ö—C—Ö:
			TOTAL = 16		c) Ö═C═Ö

Si observamos las estructuras de puntos indicadas con los incisos **a)** y **b)**, podemos notar que en ninguna de ellas se cumple con la regla del octeto. En la **a)** ninguno de los oxígenos tienen ocho electrones a su alrededor, mientras que en la **b)** es el carbono el que no completa los ocho electrones. Sin embargo, en el inciso **c)** todos los átomos satisfacen la regla del octeto. En esta estructura, cada oxígeno comparte dos pares de electrones con el carbono. En este caso se forman dos **enlaces dobles**.

A los enlaces (las parejas, cuartetas o sextetas de electrones enlazantes) se acostumbra representarlos en forma de líneas rectas. De esta forma, un enlace sencillo se plasma como una línea, uno doble como dos líneas y uno triple como tres líneas (ver figura 4.36).

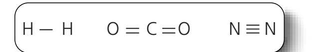


Figura 4.36
Estructuras del H_2, el CO_2 y el N_2, en las que se utilizan líneas para representar cada par de electrones enlazantes.

Estas fórmulas se conocen como **fórmulas desarrolladas** de los compuestos. No sólo muestran las proporciones relativas de cada tipo de átomo, sino la estructura de la molécula en cuestión y la naturaleza del enlace covalente.

Un enlace covalente en el que se comparte un par de electrones es un **enlace sencillo**. Un enlace covalente en el que se comparten dos pares de electrones es un **enlace doble.** Un enlace covalente en el que se comparten tres pares de electrones es un **enlace triple.**

Distancia de enlace

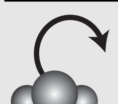
Como en los enlaces triples hay más electrones compartidos que en los dobles, y en éstos que en los sencillos, la distancia que separa los dos núcleos es diferente en cada caso.

La información sobre las distancias de enlace en una molécula diatómica o poliatómica puede obtenerse mediante la **espectroscopía rotacional**, que registra la energía necesaria para que las moléculas roten. Piensa en una mancuerna para hacer pesas y estima cuando es más fácil hacerla rotar, si cuando la distancia entre las pesas es de 10 cm o de 100 cm. En efecto, el momento de inercia, que depende de las masas y de la distancia entre ellas, es una variable crucial en el movimiento rotacional. Mediante esta técnica se han obtenido las distancias de enlace que se reúnen en la tabla 4.13.

Tabla 4.13
Distancias de enlace (en Å) entre átomos del segundo período, en moléculas que contienen enlaces sencillos, dobles y triples.

Enlace	Distancia (Å)
N–N	1.45
N=N	1.23
N≡N	1.09
C–C	1.54
C=C	1.34
C≡C	1.20
O–O	1.48
O=O	1.21

La conclusión inmediata que se obtiene de esta tabla es que los enlaces sencillos son más largos que los dobles, y éstos que los triples. La interpretación es que los dos núcleos, cargados positivamente, pueden acercarse más cuando existen más electrones compartidos en la zona del enlace.



TE TOCA A TI:
Enlace sencillo, doble o triple

1. Escribe la estructura de Lewis del HCN. Toma en cuenta la regla del octeto para decidir cuál es el átomo que va en el centro.
2. En los ácidos orgánicos, que introduciremos un poco más adelante, existen dos tipos de enlace carbono-oxígeno. Los datos de distancia de enlace en el ácido fórmico, HCOOH, obtenidos por espectroscopía rotacional son 1.202 y 1.343 Å. ¿Cuál corresponde al enlace sencillo y cuál al doble?

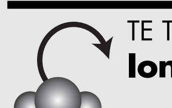
Iones poliatómicos

Existen especies químicas poliatómicas que tienen una carga neta. A pesar de que se trata de iones, los enlaces entre los átomos son de tipo covalente. Como ejemplos están el ion amonio, NH_4^+, y el carbonato, CO_3^{2-}.

Para escribir sus estructuras de Lewis se procede de igual forma que en los compuestos neutros, pero se considera la carga del ion al determinar el número total de electrones de valencia. Cuando la especie tiene carga negativa, se suman los electrones correspondientes. Por el contrario, si es un catión, éstos se restan. En la tabla 4.14 se resume la información necesaria para construir la estructura de puntos del ion perclorato, ClO_4^-.

Tabla 4.14
Determinación de la estructura de puntos del ClO_4^-.

Molécula	Tipo y número de átomos que forman la molécula	Electrones de valencia de cada átomo	Número total de electrones de valencia	Estructura del esqueleto	Arreglo de los puntos
ClO_4^-	Cl = 1	Cl = 7	Cl = 1 × 7 = 7	O	:Ö:
	O = 4	O = 6	O = 4 × 6 = 24	O—Cl—O	:Ö—Cl—Ö:
			Carga ion = 1–	O	:Ö:
			TOTAL = 32		



TE TOCA A TI:
Iones poliatómicos

Procede a construir las estructuras de puntos de los iones amonio, NH_4^+, y carbonato, CO_3^{2-}.

Estructuras resonantes

En algunas ocasiones es necesario entrar en consideraciones especiales para representar adecuadamente a un compuesto o una especie química. Tomemos el ejemplo del ion nitrito, NO_2^-. Podemos escribir la estructura de puntos para este ion de dos formas distintas, como se indica en la figura 4.37.

Figura 4.37
Posibles estructuras de puntos del ion NO_2^-.

Ambas estructuras cumplen la regla del octeto. ¿Cómo decidir en qué oxígeno se presenta el doble enlace y en cuál el sencillo? La información disponible acerca de las distancias de enlace nos indica que ambos enlaces N–O son iguales, y que no correspon-

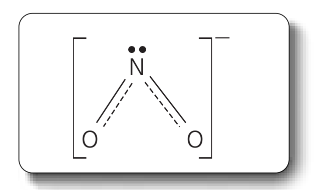


Figura 4.38
Híbrido de resonancia que representa que cada enlace nitrógeno–oxígeno no es doble ni sencillo, sino intermedio y en el que la carga no se sitúa en un oxígeno en particular.

den ni a un enlace sencillo ni a uno doble, sino a un enlace intermedio. En realidad, lo que ocurre es que ambas estructuras resonantes son posibles y que existe un incesante reacomodo de los electrones para dar ambas al mismo tiempo. El doble enlace está repartido entre las dos estructuras. Para describir esta situación se utilizan los híbridos de resonancia, como se indica en la figura 4.38.

Limitaciones de la regla del octeto

Como todo modelo, las estructuras de Lewis y la regla del octeto son solamente una herramienta que permite *proponer* la estructura de los compuestos. Sin embargo, la naturaleza es complicada y no siempre se cumplen las reglas inventadas para simplificarla. Hay compuestos que no satisfacen la regla del octeto ni ninguna otra regla. Por ejemplo el NO, subproducto de la combustión de la gasolina en los automóviles y uno de los contaminantes más importantes de la atmósfera, tiene 11 electrones de valencia. Dado que la regla del octeto demanda que los electrones se acomoden por pares, al tener un número impar de electrones de valencia, este compuesto no puede satisfacerla.

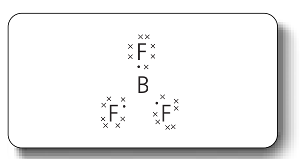


Figura 4.39
Estructura de puntos del BF_3. Para tener facilidad en identificarlos se han pintado redondos los electrones del boro y con cruces los del flúor.

Existen compuestos estables que tienen como átomo central a uno con menos de ocho electrones. Tal es el caso de algunos compuestos de boro, como el trifloruro de boro. El boro tiene tres electrones de valencia, que al compartirse con los electrones del flúor completa seis electrones a su alrededor. (Ver figura 4.39).

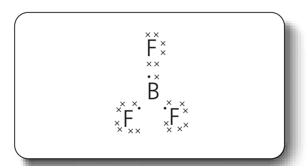


Figura 4.40
Estructura de puntos del BF_3 con un doble enlace entre un átomo de flúor y el átomo de boro.

Podríamos escribir la estructura del BF_3 con un enlace doble entre un flúor y el átomo de boro, como en la figura 4.40. De esta forma tanto el boro como los tres flúores cumplirían la regla del octeto. Sin embargo, la evidencia experimental indica que los enlaces entre el boro y el flúor son sencillos. Aquí es importante resaltar que la evidencia experimental es más importante que lo que se pueda predecir con la teoría. Así, el experimento indica que el compuesto BF_3 se tiene que tratar como un compuesto que no satisface la regla del octeto.

La regla del octeto no se cumple en una gran cantidad de compuestos, como en aquéllos en los que participan el boro o el berilio a los que se les llama compuestos **deficientes de electrones**, porque tienen menos electrones de valencia que un octeto.

Existen otros compuestos formados por átomos con más de ocho electrones de valencia. El fósforo y el azufre son dos ejemplos. El fósforo tiene cinco electrones de valencia y el azufre seis. Cuando se combinan con algún elemento de la familia de los halógenos (flúor, cloro, bromo e yodo) pueden compartir 10 (Ej. PF_5) y hasta 12 electrones. (SCl_6). (Ver figura 4.41).

A esta situación se le conoce como **expansión del octeto**.

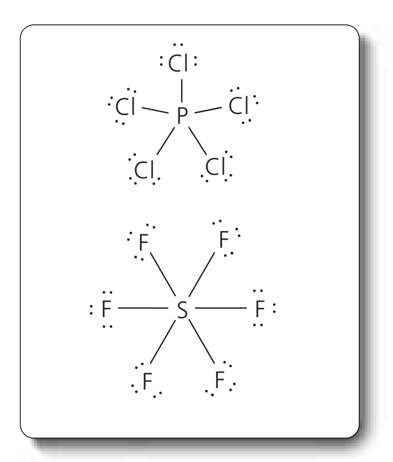
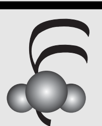


Figura 4.41
Estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo y el hexafluoruro de azufre.



DE FRONTERA:
La reactividad de los gases nobles

Los conceptos de Lewis y Kossel sobre la estabilidad de los gases nobles, debida a sus ocho electrones en la capa de valencia, hicieron que durante muchos años ni siquiera se pensara en la posibilidad de formar compuestos de estos gases.

No obstante, en 1962, el químico estadounidense N. Bartlett descubrió que el hexafluoruro de platino, PtF_6, podía reaccionar con el xenón y formar XeF_4 y XeF_2. Por primera vez se obtenían moléculas de los gases nobles.

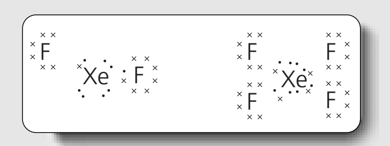


Figura 4.42
Estructura del XeF_2 y el XeF_4.

Las técnicas experimentales para sintetizar los compuestos de los gases nobles se conocían 30 años antes de que se prepararan dichos materiales. Simplemente no se utilizaron porque se pensaba que no tenía sentido hacer el esfuerzo.

Hasta el momento sólo se han podido aislar compuestos de Xe y Kr enlazados a átomos muy electronegativos, como el F y el O, aunque se conocen casos con Cl, N y C.

Como ves, se pensaba que el octeto de los gases nobles cerraba la posibilidad de que se enlazaran. La lección es clara. Aunque los más grandes científicos de la época digan que algo no es posible, ello podría no ser cierto. Todo hay que ponerlo en tela de juicio.

INTRODUCCIÓN A LOS COMPUESTOS DEL CARBONO[1]

Esta sección se elaboró con la colaboración de Rosa Zugazagoitia Herranz.

El carbono, contrario a lo que ocurre con cualquier otro elemento, forma una gran cantidad y variedad de compuestos. Actualmente se conocen más de 13 millones de ellos y cada año se sintetizan más de 300,000 nuevos.

Los elementos que acompañan al carbono comúnmente son el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, el fósforo y los halógenos. ¿Cuál es la razón de que existan tantos compuestos de carbono en comparación con los compuestos de otros elementos? ¿Cómo es que se pueden formar tantos?

El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia que, si se comparten, pueden formar cuatro enlaces covalentes. La enorme cantidad y complejidad de los compuestos de carbono se debe a que los átomos de carbono se pueden unir unos con otros y formar largas cadenas. Pueden formar anillos y enlazarse a través de enlaces sencillos, dobles o triples. De esta forma, con 30 átomos de carbono y 62 de hidrógeno, se podrían formar alrededor de 4000 millones de compuestos diferentes. Como las propiedades de cualquier sustancia dependen de su composición y de su estructura, distintos arreglos de los mismos átomos generan compuestos diferentes, cada uno con propiedades únicas. Esto puede darte una idea de la enorme cantidad de posibilidades que existen en la química del carbono.

Los animales y las plantas sintetizan con alta eficiencia diversos compuestos de carbono. La vida, como la conocemos, depende de ellos. Anteriormente se pensaba que los materiales fabricados por los seres vivos contenían ingredientes especiales que estaban ausentes en la materia inanimada.

[1] Los autores estamos sumamente agradecidos con Rosa Zugazagoitia Herranz por haber escrito una primera versión de esta sección.

Debido a la existencia de esa gran variedad de compuestos de carbono, se dedica a su estudio toda una rama de la química. Como para los químicos del siglo XVIII la fuente natural de los compuestos de carbono eran los seres vivos, a esta rama de la química se le conoce como química orgánica. Hoy los compuestos de carbono se pueden sintetizar en el laboratorio, pero el nombre de química orgánica sigue vigente.

Hidrocarburos

Los compuestos que contienen solamente carbono e hidrógeno se conocen como **hidrocarburos**. Son los "ladrillos" a partir de los cuales se construyen muchos de los compuestos de carbono. Su fuente natural es el petróleo y su importancia económica es estratégica. Los hidrocarburos están presentes en nuestra vida diaria, ya que constituyen el gas licuado que se utiliza para cocinar, la gasolina automotriz, algunos envases plásticos, los líquidos para limpiar manchas y las velas, por mencionar algunos ejemplos.

En la figura 4.43 se muestran diversos hidrocarburos. Se puede observar que existen unos hidrocarburos donde los átomos de carbono están unidos uno tras otro, a los que se les conoce como **hidrocarburos lineales**, y otros compuestos en los que aparecen varias cadenas convergentes de átomos de carbono, a los que se les llama **hidrocarburos ramificados**. En éstos, la cadena de mayor longitud se nombra como **cadena principal** y es la base para determinar el nombre de los compuestos. A los fragmentos que aparecen a los lados de la cadena principal se les llama **sustituyentes**.

Figura 4.43
Fórmula semidesarrollada de diversos hidrocarburos. De la **a)** a la **e)** son hidrocarburos alifáticos o de cadena abierta. **a), b)** y **d)** Son hidrocarburos lineales. **f)** y **g)** Son hidrocarburos cíclicos. **b)** y **g)** Tienen enlaces dobles. **c)** Tiene un enlace triple. **d)** y **e)** Son isómeros. **c)** y **e)** Son hidrocarburos ramificados.

En la figura 4.44 se presenta la fórmula semidesarrollada y la fórmula estructural de algunos hidrocarburos. La fórmula semidesarrollada no presenta de manera explícita los enlaces entre el carbono y el hidrógeno, sólo indica los enlaces entre los carbonos y el número de átomos de hidrógeno enlazados a cada carbono. En la fórmula estructural cada extremo de una línea de enlace representa a un átomo de carbono, aunque su símbolo no se muestre ni tampoco los hidrógenos presentes. Se trata de una especie de fórmula taquigráfica, muy usada por los químicos.

Figura 4.44
Fórmulas semidesarrolladas y estructurales de diversos hidrocarburos.

Los hidrocarburos se dividen en dos grandes grupos: **alifáticos** y **aromáticos**. La palabra alifático proviene del griego *aleiphatos* que significa grasa o aceite,

lo que da una idea de sus características físicas. Los hidrocarburos alifáticos se clasifican por familias en alcanos, alquenos y alquinos. Los hidrocarburos aromáticos se denominan así porque tienen olores característicos, muchos de ellos agradables, aunque ciertamente peligrosos.

Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos se conocen también como "de cadena abierta", pues los átomos de carbono no se cierran en ciclos. Pueden ser **saturados** (alcanos), donde los átomos de carbono sólo se unen a través de enlaces sencillos, o **insaturados**, en los que se unen con por lo menos un enlace doble (alquenos) o triple (alquinos).

A los compuestos que sólo tienen enlaces sencillos no se les pueden añadir más átomos mediante una reacción química. En cambio, los insaturados pueden transformar un enlace doble o triple en un enlace sencillo y enlazarse así con otros átomos. De ahí los términos saturado e insaturado.

En los hidrocarburos alifáticos, todos los enlaces que se forman son covalentes y con muy poca polaridad. A 25ºC se les encuentra como sólidos de bajo punto de fusión, como líquidos o como gases.

Alcanos

Los alcanos son hidrocarburos, ya sea lineales, ramificados o cíclicos, que tienen solamente enlaces sencillos. Para nombrarlos se utiliza el sufijo *-ano*. En la tabla 4.15 se presentan las fórmulas, los nombres y la temperatura de ebullición de los alcanos lineales más ligeros, todos ellos gaseosos.

En la tabla 4.15 se puede ver que, conforme crece la cadena de carbonos en un alcano, lo que se añade es una unidad $-CH_2-$ o grupo metileno. A una serie de compuestos, cuya serie varía por la adición de la misma unidad estructural, se le denomina **serie homóloga**. Los alcanos son un ejemplo de una serie homóloga. Con las fórmulas de la tabla se puede deducir que los alcanos tienen fórmula general C_nH_{2n+2}. La letra "n" es el número de carbonos en la molécula.

Ya vimos que la temperatura de ebullición de los líquidos, al igual que la temperatura de fusión de los sólidos depende de la fuerza de atracción intermolecular. En los alcanos vemos que la temperatura de ebullición se incrementa conforme aumenta el número de átomos de carbono en la cadena.

El alcano más sencillo es el metano, CH_4, que suele producirse durante la descomposición anaeróbica (en ausencia de oxígeno) de la materia orgánica (por eso es el principal constituyente del gas natural). Los que siguen son el etano, C_2H_6, el propano, C_3H_8 y el butano, C_4H_{10}. Estos últimos forman parte del gas licuado que se utiliza en los hogares.

Los ejemplos que hemos visto hasta ahora son de alcanos lineales. El primero que tiene un isómero ramificado es el C_4H_{10}, llamado isobutano (ver figura 4.45).

Tabla 4.15
Alcanos representativos. Todos estos son gases a temperatura ambiente, lo que habla de la presencia de enlaces covalentes en sus moléculas.

Fórmula molecular	Fórmula semi-desarrollada	Nombre	T_{eb}(°C)
CH_4	CH_4	metano	−162
C_2H_6	CH_3-CH_3	etano	−89
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	propano	−42
C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	butano	0

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad H_3C-CH(CH_3)-CH_3$$

a) b)

Figura 4.45
Los dos isómeros del butano. **a)** n-butano, o butano lineal. **b)** Isobutano o 2-metilpropano.

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$$

Figura 4.46
Fórmulas semidesarrolladas y estructurales de tres heptanos, dos de ellos ramificados.

Veamos otros alcanos ramificados. Para ello supongamos que tenemos un compuesto cuya fórmula molecular es C_7H_{16}. ¿Cuántas fórmulas estructurales podemos escribir con esta fórmula molecular? En la figura 4.46 se muestran tres de los posibles alcanos con esta fórmula. Se presenta el lineal y los dos restantes ramificados.

Todos los compuestos de la figura tienen la misma fórmula molecular, C_7H_{16}, pero diferente fórmula semidesarrollada. En estas condiciones, se dice que tenemos **isómeros estructurales**. El compuesto lineal se llama n-heptano. Para nombrar a los compuestos ramificados tenemos que identificar y expresar sus diferencias estructurales.

Los dos compuestos ramificados de la figura 4.46 tienen la misma cadena principal, de seis átomos de carbono, o sea, un hexano. También tienen el mismo sustituyente, un derivado del metano, el $—CH_3$. La diferencia está en la posición del mismo. En el primer caso, se encuentra enlazado al carbono número dos de la cadena, mientras que en el otro el enlace se da con el tercero.

Para nombrar a los sustituyentes, se cambia el sufijo *-ano* del alcano, por *-ilo*. En los dos ejemplos el sustituyente $—CH_3$ se llama metilo. Cuando se enlaza a la cadena, se le quita la "o" del final de la palabra, por lo que en este caso se llama metil.

Para nombrar a estos isómeros se indica la posición del sustituyente, su naturaleza y, finalmente, la cadena principal. Así, el primer compuesto se llama 2-metilhexano, y el segundo 3-metilhexano.

TE TOCA A TI:
Estructuras de algunos alcanos

1. Escribe las fórmulas desarrolladas de todos los isómeros del hexano, C_6H_{14}.
2. Dibuja cinco fórmulas estructurales diferentes de los alcanos con las siguientes fórmulas moleculares.

   a) C_8H_{18} **b)** C_9H_{20}

   Asigna nombre a cada uno de los isómeros estructurales (consulta en la pág. 131 la sección HERRAMIENTA: El nombre de los hidrocarburos). Toma en cuenta que los sustituyentes pueden tener uno, dos, tres o cuatro átomos de carbono, y que puede haber compuestos con más de un sustituyente.

3. El nombre químico del compuesto conocido comúnmente como isooctano, que se utiliza como referencia para medir el octanaje o número de octano de la gasolina, es 2,2,4-trimetilpentano. Dibuja su fórmula estructural.

Alquenos y alquinos

Los alquenos son hidrocarburos, ya sea lineales o ramificados, que tienen al menos un enlace doble. Para nombrarlos se utiliza el sufijo *-eno*.

Por su parte, los alquinos son también lineales o ramificados, pero tienen al menos un enlace triple entre dos carbonos. Para nombrarlos se utiliza la terminación *-ino*. En la tabla 4.16 se presentan algunos ejemplos de ambos.

Tabla 4.16
Alquenos y alquinos, algunos ejemplos de los más ligeros.

	Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Fórmula estructural	Nombre
ALQUENOS	C_2H_4	$CH_2{=}CH_2$		eteno
	C_3H_6	$CH_3{-}CH{=}CH_2$		propeno
	C_4H_8	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$		1-buteno
	C_4H_8	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$		2-buteno
ALQUINOS	C_2H_2	$CH{\equiv}CH$		etino
	C_3H_4	$CH{\equiv}C{-}CH_3$		propino
	C_4H_6	$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$		1-butino
	C_4H_6	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$		2-butino

Con los datos de la tabla 4.16 se puede deducir que la fórmula general de los alquenos es C_nH_{2n} y la de los alquinos C_nH_{2n-2}.

En las fórmulas estructurales podrás notar que, para los dos alquenos o alquinos que contienen cuatro carbonos, la única diferencia es el lugar donde aparece el doble o el triple enlace. Como esto afecta algunas propiedades físicas y ciertos aspectos de su reactividad química, al asignarles un nombre se tiene que indicar la posición de ese enlace singular.

Notarás que en uno de los compuestos el enlace doble o triple está entre el carbono número uno y el dos, mientras que en el otro está situado entre el segundo y el tercero. Esto se indica en el nombre asignado, al poner el número del primero de los carbonos enlazados por el doble o triple enlace. De esta forma, los alquenos son 1-buteno y 2-buteno, y los alquinos 1-butino y 2-butino.

Como dijimos anteriormente, los compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero distinta fórmula desarrollada, son isómeros estructurales. Así, en el caso de alquenos y alquinos no sólo se presenta isomería estructural debida a la presencia de sustituyentes, sino también por la posición del doble o triple enlace.

> Los isómeros estructurales tienen la misma fórmula molecular pero diferente fórmula desarrollada. Pueden presentarse por la existencia de ramificaciones, donde la posición y el tipo de sustituyentes hacen la diferencia, o por la posición del doble o triple enlace.

En el proceso de refinación del petróleo, el residuo se calienta a alta temperatura y en presencia de ciertos catalizadores. De esta manera, los alcanos más largos se descomponen en alcanos más pequeños y en alquenos. Este proceso se conoce como desintegración térmica o “craqueo”, y se utiliza para producir compuestos de carbono con dobles enlaces y gasolina ligera.

El alqueno más sencillo es el eteno, C_2H_4, comúnmente conocido como etileno. Es un compuesto gaseoso a 25ºC que tiene como característica un olor dulce. Ciertas plantas lo producen naturalmente. El eteno es uno de los compuestos orgánicos más importantes a



Figura 4.47
El eteno es un compuesto que de forma natural madura la fruta.

nivel industrial, ya que se utiliza en la producción de disolventes, gasolina, aditivos y detergentes. También se le emplea para acelerar la maduración de la fruta. De hecho es un compuesto que las frutas emanan naturalmente en su maduración y con el tiempo, en su putrefacción. Debido a esto, cuando tienes una fruta madura en la misma cesta que otras, se acelera la maduración de éstas. De ahí el dicho de que “una fruta podrida pudre a las demás”. (Ver figura 4.47).

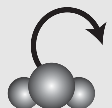
El etino o acetileno, como es su nombre común, es el más pequeño de los alquinos. Es un gas explosivo que se utiliza en los sopletes de oxiacetileno para cortar el acero, así como en otras aplicaciones industriales.

Hidrocarburos cíclicos

Los enlaces carbono-carbono pueden cerrarse en ciclos. La tabla 4.17 muestra algunas fórmulas desarrolladas y nombres de algunos de estos compuestos.

Tabla 4.17
Algunos hidrocarburos cíclicos.

Hidrocarburo cíclico	Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Fórmula estructural
ciclopropano	C_3H_6	CH_2 (vértice superior); CH_2 — CH_2	△
ciclobutano	C_4H_8	CH_2 — CH_2; | |; CH_2 — CH_2	□
ciclopenteno	C_5H_{10}	CH_2; CH_2 CH_2; CH_2 — CH_2	⬠
ciclobutadieno	C_4H_4	CH — CH; ‖ ‖; CH — CH	□ (con dobles enlaces)



TE TOCA A TI:
Estructura de alquenos y alquinos

1. Dibuja cinco fórmulas estructurales que se pueden obtener a partir de las siguientes fórmulas moleculares (incluye algunas de ellas que sean cíclicas).

   a) C_8H_{16} b) C_9H_{18} c) C_8H_{14} d) C_9H_{16}

   Compara las fórmulas estructurales que dibujaste con las que dibujaron tus compañeros. Asigna el nombre apropiado a cada uno de los isómeros estructurales. Consulta para ello la sección HERRAMIENTA: El nombre de los hidrocarburos, en la página siguiente.

2. Dibuja la fórmula estructural de los siguientes compuestos.

   a) 1-penteno b) 2-metil-1-penteno
   c) 3-etil-1-hexeno d) 2-hexino

3. ¿Existe el compuesto llamado 2-metil-1-butino?¿Existe el compuesto llamado 3-metil-1-butino? ¿Tendrá algún isómero? Fundamenta tus respuestas.

DESCÚBRELO TÚ:
¿Alcano o alqueno?

¿A cuáles hidrocarburos se les llama "saturados" y a cuáles se les conoce como "insaturados"? ¿Por qué?

Ciclohexano Ciclohexeno

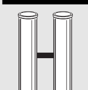
Figura 4.48
Estructura molecular de ciclohexano y ciclohexeno.

Las dobles ligaduras permiten la incorporación de otros átomos al romperse el enlace doble y convertirse en sencillo. Estas reacciones, llamadas "de adición", pueden verificarse por la desaparición del color de la sustancia añadida. (ver figura 4.48).

Material
- 5 mL de ciclohexano
- 5 mL de ciclohexeno
- 3 tubos de ensayo
- Un cristal de iodo disuelto en 1 mL de tetracloruro de carbono
- 1 pipeta Beral

Procedimiento
1. En un tubo de ensayo agrega ciclohexano hasta la mitad de su volumen.
2. En un segundo tubo, agrega igual cantidad de ciclohexeno.
3. Añade a ambos tubos, gota a gota, la disolución de iodo. Agita después de cada adición.
4. Anota tus observaciones.

¿Cuál de los dos hidrocarburos decoloró el iodo?
¿A cuál le llamarías "saturado"? Propón una fórmula para el compuesto formado en la reacción de adición.
Al producto de la reacción de adición lo llamarías ¿"saturado" o "insaturado"?



HERRAMIENTA:
El nombre de los hidrocarburos

El procedimiento para asignar nombre a los hidrocarburos está basado en reglas de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, siglas que corresponden a su nombre en inglés "International Union of Pure and Applied Chemistry").

El nombre del compuesto indica el número de átomos de la cadena principal de carbono y el tipo de sustituyentes y enlaces presentes.

En la tabla 4.18 se muestran los prefijos utilizados en la asignación del nombre de los alcanos lineales formados hasta por diez átomos de carbono. Cuando se tienen de uno a cuatro átomos de carbono, el prefijo deriva del nombre del alcano. A partir de cinco átomos de carbono se utiliza un prefijo numérico. Por ejemplo, el nombre de los alcanos o sustituyentes que tienen tres átomos de carbono empezará con el prefijo *prop-*.

Tabla 4.18
Prefijos que se utilizan para nombrar a los hidrocarburos

Número de átomos de carbono	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Prefijo	*met-*	*et-*	*prop-*	*but-*	*pent-*	*hex-*	*hept-*	*oct-*	*non-*	*dec-*

Del nombre de los alcanos lineales de cadena más larga, se derivan los nombres de los alquenos, los alquinos y los sustituyentes. El sufijo del nombre indica si es un alcano, un alqueno, un alquino o un sustituyente, como se indica en la tabla 4.19. Si el compuesto es un alquino de tres átomos de carbono, su nombre será propino. Si es un sustituyente formado por tres átomos de carbono será propilo.

- El nombre de la cadena principal se deriva del nombre del alcano que tenga el mismo número de carbonos. Si tiene dobles enlaces terminará en *-eno* y si presenta enlaces triples su terminación será *-ino*.
- Los grupos de átomos que no forman parte de la cadena principal se conocen como sustituyentes o ramificaciones.

Tabla 4.19
La parte final del nombre indica si el compuesto es un alcano, un alqueno, un alquino o un sustituyente.

Tipo de compuesto	Tipo de enlaces presentes	Sufijo
alcano	sencillos	*-ano*
alqueno	doble	*-eno*
alquino	triple	*-ino*
sustituyente		*-ilo*

Para nombrar a los compuestos de carbono:

- Cuando los alcanos son lineales y no tienen ramificaciones, se les llama alcanos normales. Para indicarlo, se antepone una "n" antes del nombre del alcano. De esta forma, a un alcano lineal formado por cinco átomos de carbono se le llama n-pentano.
- Cuando los compuestos están ramificados, primero se localiza la cadena más larga de átomos de carbono, que se denomina cadena principal.
- Si el compuesto es un alqueno o un alquino, la cadena principal será forzosamente la cadena más larga de átomos de carbono que contenga al doble o triple enlace.
- Para nombrar a los compuestos que contienen dobles y triples enlaces, hay que indicar su posición, por lo cual se especifica el primero de los carbonos donde está el doble o triple enlace.

Para numerar a la cadena principal:

- Los carbonos con algún sustituyente deben tener los números más pequeños posibles (véase la figura 4.49).
- Si hay dobles o triples enlaces, los carbonos del enlace múltiple deben de tener los números más pequeños posibles (véase la figura 4.50).

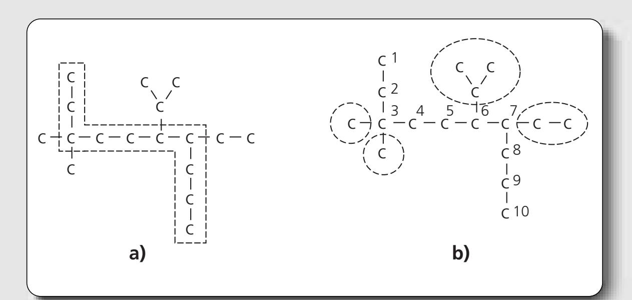


Figura 4.49 Numeración de la cadena principal de un hidrocarburo. **a)** Primero, se escoge la cadena más larga de carbonos y después **b)** se inicia la numeración por el extremo donde aparecen primero los sustituyentes.

- Para la numeración de la cadena principal, los dobles o triples enlaces tienen prioridad sobre los sustituyentes.

Para nombrar a los sustituyentes:

- Se cambia la terminación *-ano* por la terminación *-ilo*. De esta forma, del metano se deriva el metilo, del etano el etilo, y del n-butano el butilo, por mencionar algunos ejemplos.
- Cuando los sustituyentes se enlazan a la cadena principal, su nombre se modifica quitándole la "o" del final de la palabra. Por ejemplo, al metilo se le nombra metil y al etilo se le llama etil.
- Se indica el número del átomo de carbono de la cadena principal en el que está situado el sustituyente.
- Cuando en el mismo compuesto aparecen dos sustituyentes iguales, se utiliza el prefijo *di* antes de nombrar al sustituyente. Si son tres iguales se utilizará *tri* y así sucesivamente. Por ejemplo, dimetil y trietil, indican que hay dos grupos metilo y tres grupos etilo como sustituyentes en el compuesto.
- Por cada sustituyente tendrá que haber un número que indique su posición en la cadena principal, aún cuando los sustituyentes se presenten en el mismo átomo de carbono. De esta forma, el nombre 2,2-dimetilpentano por ejemplo, indica que hay dos grupos metilo en el átomo de carbono número 2 de la cadena principal.

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3}$$

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{3}{CH}}-\overset{4}{CH_3}$$

Figura 4.50
Numeración de la cadena cuando hay enlaces múltiples. Se inicia la numeración en el extremo donde más cerca se tiene el enlace múltiple.

Hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos están relacionados estructuralmente con el benceno, de fórmula molecular C_6H_6, que también se obtiene del petróleo. Es el más simple de los hidrocarburos aromáticos. Su fórmula desarrollada consiste de dos estructuras resonantes, concebidas el siglo XIX por Friedrich August Kekulé (ver figura 4.51, donde también se ilustra la fórmula estructural usual del anillo formado por seis átomos de carbono).

En esta representación, cada átomo de carbono está situado en cada esquina del hexágono. El círculo dentro del hexágono indica que los enlaces que unen a los seis átomos de carbono son intermedios entre sencillos y dobles, producto de la existencia de las dos estructuras resonantes. La evidencia experimental muestra que en el benceno todas las distancias carbono-carbono son iguales a 1.39 Å, una distancia intermedia entre la de los enlaces sencillos y dobles mostradas en la tabla 4.13.

A partir del benceno se pueden obtener infinidad de compuestos. La sustitución de algunos átomos de hidrógeno por otros átomos y la formación de anillos pegados entre sí, dan múltiples compuestos con características distintas. (Ver figura 4.52).

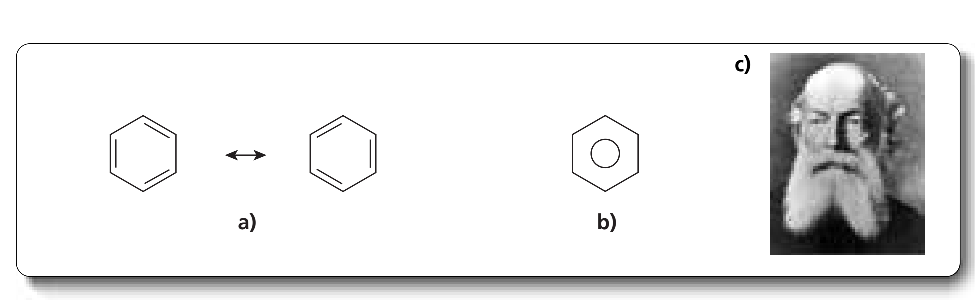


Figura 4.51
a) Fórmulas resonantes del benceno, según Kekulé. **b)** Representación usual. **c)** Friedrich August Kekulé (1829-1896) fue un químico alemán que desarrolló, a partir de 1858 la química estructural. Sugirió, para empezar, que el átomo de carbón era tetravalente y que podía enlazarse con otros átomos de carbono para formar moléculas lineales o ramificadas. Kekulé creyó firmemente que los átomos de una sustancia se combinaban de una sola manera para formar un compuesto, en un arreglo estructural específico. En 1865 propuso, dicen que después de un sueño en el que una serpiente se mordía su propia cola, la estructura cíclica del benceno.

tolueno

ortoxileno metaxileno paraxileno

Figura 4.52
Del petróleo se obtienen el metilbenceno, llamado comúnmente tolueno, y los tres isómeros del dimetilbenceno, con nombres ortoxileno, metaxileno y paraxileno.

El benceno y algunos de sus derivados son cancerígenos, es decir, pueden producir cáncer a las personas que están en contacto continuo con estos compuestos. Pero como no todos los hidrocarburos aromáticos tienen esta toxicidad, muchos están presentes en nuestra vida diaria de diferentes formas.

En la figura 4.53 se muestran algunos ejemplos de hidrocarburos aromáticos. Podrás observar que estos compuestos tienen multitud de aplicaciones.

Entre los ejemplos se observa que las propiedades de los compuestos se ven modificadas cuando se cambian los grupos de átomos que se unen al anillo de seis carbonos. ¿Por qué cambian tanto las propiedades con estos nuevos enlaces?

Grupos funcionales

Las propiedades de los compuestos de carbono dependen de su composición y del arreglo de sus átomos. Cualquier átomo, o grupo de átomos, o arreglo de los enlaces, que determine ciertas propiedades específicas del compuesto se conoce como **grupo funcional**. El grupo funcional generalmente es una porción reactiva de la molécula, cuya presencia significa que el compuesto presentará ciertas características particulares. Muchos compuestos tienen más de un grupo funcional.

El doble enlace en los alquenos y el triple enlace en los alquinos se consideran, asimismo, grupos, funcionales. Los grupos funcionales pueden contener átomos distintos al carbono y al hidrógeno. Los más importantes contienen oxígeno, nitrógeno o ambos (ver tabla 4.20). La R representa el resto de la molécula a la que el grupo funcional está unido.

vainillina
Material saborizante
a) vainillina

hidroquinona
Revelador fotográfico
b) hidroquinona

Novocaína
Anestésico local
c) novocaína

d) norepinefrina

e) ácido teraftálico

f) trinitrotolueno (TNT)

g) baygón

h) naftaleno

Figura 4.53
Algunos ejemplos de hidrocarburos aromáticos. **a)** Vainillina, aromatizante. **b)** Hidroquinona, revelador de fotografías. **c)** Novocaína, anestésico. **d)** Norepinefrina, mensajero químico del cerebro. **e)** Ácido tereftálico, materia prima de las fibras poliéster que reemplazan al algodón. **f)** TNT, trinitrotolueno, explosivo. **g)** Baygón, insecticida. **h)** Naftaleno, contra la polilla.

Tabla 4.20
Grupos funcionales más importantes en los compuestos de carbono.

Estructura general	Nombre del grupo	Fórmula semidesarrollada	Ejemplo
R-O-H	alcohol	CH_3-CH_2-OH	Etanol
R-O-R´*	éter	CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3	Etoxietano
R—C(=O)—H	aldehído	H—C(=O)—H	Metanal
R—C(=O)—R	cetona	CH_3—C(=O)—CH_3	Propanona
R—C(=O)—OH	ácido	CH_3—C(=O)—OH	Ácido etanoico
CH_3—C(=O)—O—CH_2—CH_3	éster	CH_3—C(=O)—O—CH_2—CH_3	Etil-etanoato
R-NH_2	amina	CH_3-NH_2	Metilamina

* R y R´ simbolizan grupos alquílicos cualesquiera.

Alcoholes

Los alcoholes contienen el grupo funcional —OH, conocido como grupo hidroxilo. Puede estar enlazado a una estructura lineal, ramificada o cíclica. Para nombrar a los alcoholes se reemplaza la *-o* final del hidrocarburo por el sufijo *-ol*. Debido a la diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el hidrógeno en el enlace O–H, el grupo hidroxilo es polar.

El alcohol más simple es el metanol o alcohol metílico, con fórmula CH_3OH. Se conoce como alcohol de madera y se utiliza en la fabricación de plásticos y fibras. El etanol o alcohol etílico, CH_3CH_2OH, es el que se emplea en medicina como desinfectante y que está presente en las bebidas alcohólicas. Su producción a través de la fermentación de frutas y granos ha sido conocida por la humanidad desde hace milenios. En la tabla 4.21 se presentan algunas bebidas alcohólicas comunes y la fruta de la que se obtienen.

Tabla 4.21
Algunas bebidas alcohólicas y su procedencia.

Bebida	Procedencia
Vino	Uva
Cerveza	Cebada
Tequila	Agave
Pisco	Uva
Ron	Caña

Además de estar presente en las bebidas alcohólicas, el etanol se utiliza en procesos industriales para obtener otros compuestos y algunos medicamentos. ¿Puedes identificar el grupo alcohol en la vainillina de la figura 4.53a?



DESCÚBRELO TÚ:
¿Metanol o etanol?

¿Cómo se pueden distinguir el metanol y el etanol?

El metanol y el etanol tienen olor y sabor semejantes. Su principal diferencia estructural es un grupo $–CH_2–$ de más en el etanol. Esta diferencia en el peso molecular de dos sustancias con el mismo tipo de grupos funcionales, generalmente se refleja en un cambio en el punto de ebullición.

Material
- Etanol
- Metanol
- Aparato de destilación (ver figura 1.13)

Procedimiento
1. Monta el aparato de destilación con la mezcla de ambos alcoholes en el matraz.
2. Registra la temperatura a la que empieza a destilar el primero. Ésta debe mantenerse constante hasta que el primero se agote.
3. Registra la temperatura a la que destila el segundo componente de la mezcla.
4. Guarda los destilados para un uso futuro.

¿Cuál es el punto de ebullición de cada uno de estos alcoholes?

Éteres

Los éteres contienen un átomo de oxígeno unido a dos cadenas de hidrocarburos. Por ejemplo, el éter dietílico, CH_3CH_2-O-CH_2-CH_3, contiene dos grupos etilo (CH_3CH_2—) unidos al mismo átomo de oxígeno. Este compuesto se conoce comúnmente como éter. En alguna época fue utilizado como anestésico. En la actualidad se utiliza como disolvente de aceites y grasas. ¿Puedes identificar el grupo éter en la vainillina de la figura 4.53a)? (Ver figura 4.54).

a) Metil-terbutil-éter   **b)** Tetraetilo de plomo

Figura 4.54
a) El metil terbutil éter, MTB, se adiciona a las gasolinas para elevar su índice de octano. De esta manera se ha podido reemplazar paulatinamente al tetraetilo de plomo **b)** de la gasolina, evitando la presencia en la atmósfera de este metal pesado peligroso para la salud.

a) Carbonillo b) Propanona c) Formaldehído

Figura 4.55
a) Grupo funcional carbonilo, con su estructura de puntos. **b)** Propanona, la famosa acetona para limpiar el esmalte de uñas. **c)** Formol, o formaldehído, el aldehído en el que se conservan los cadáveres en los anfiteatros de medicina.

Aldehídos y cetonas

Los aldehídos y las cetonas contienen el grupo funcional carbonilo, mismo que se presenta en la figura 4.55.

En los aldehídos, el grupo carbonilo está unido a un carbono que al menos tiene un átomo de hidrógeno unido a él. La fórmula química de un aldehído generalmente se representa como RCOH. En las cetonas, el grupo carbonilo está unido a otros dos átomos de carbono. La fórmula química de una cetona se escribe como RCOR', donde R y R' no pueden ser átomos de hidrógeno.

Para nombrar a los aldehídos se sustituye la *-o* del final del nombre del hidrocarburo base por el sufijo *-al*. El aldehído más simple es el metanal (CH_2O), formaldehído o formol, como se le conoce comúnmente. Se utilizó durante mucho tiempo como conservador de alimentos, pero ahora su principal uso está en la fabricación de plásticos. Los aldehídos son los responsables de algunos sabores como el de la vainillina (identifica el grupo aldehído en la figura 4.53a).

En las cetonas, la terminación *-o* del hidrocarburo del que proviene se sustituye por *-ona*. Además se indica el número más pequeño del carbono al que está unido el grupo carbonilo. La cetona más simple es la 2-propanona (CH_3COCH_3), mejor conocida como acetona (la que se utiliza para eliminar el esmalte de las uñas).

Ácidos carboxílicos

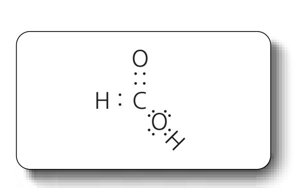


Figura 4.56
Estructura de puntos del ácido metanoico o fórmico. Observa que uno de los enlaces carbono–oxígeno es doble y el otro sencillo.

Los ácidos carboxílicos contienen el grupo funcional carboxilo, —COOH, por lo que generalmente son moléculas polares dada la electronegatividad del oxígeno. Para nombrarlos se antepone la palabra ácido y se reemplaza la terminación *-o* del hidrocarburo de procedencia, por el sufijo *-oico*. Muchos ácidos carboxílicos tienen nombres comunes debido a que estos compuestos se conocían mucho antes de que se establecieran las reglas para nombrarlos. (Ver figura 4.56).

Los ácidos carboxílicos están presentes en los alimentos. Por ejemplo, el ácido etanoico, conocido como ácido acético, forma parte del vinagre. La leche, el yogurt y algunas frutas también contienen ácidos carboxílicos.

Ésteres

La estructura general de los ésteres es la de la figura 4.57 donde R1 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alifático o aromático, y R2 es un grupo alifático o aromático pero no puede ser un átomo de hidrógeno.

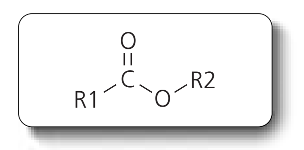


Figura 4.57
Fórmula general de un éster.

a) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$

b) $CH_3-CH_2CH_2CH_2-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_2CH_3$

c) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_2CH_2CH_3$

Figura 4.58
Algunos ésteres de grato olor y sabor. **a)** Acetato de isopentilo, aroma de plátano. **b)** Butanoato de butilo, olor a piña. **c)** Pentanoato de isopentilo, responsable del olor a manzana.

La mayoría de los ésteres tienen aromas y sabores distintivos. Los aromas de las frutas se deben a la presencia de estos compuestos. Algunos ésteres sintéticos se emplean en la fabricación de perfumes y de sabores artificiales. (Ver figura 4.58).

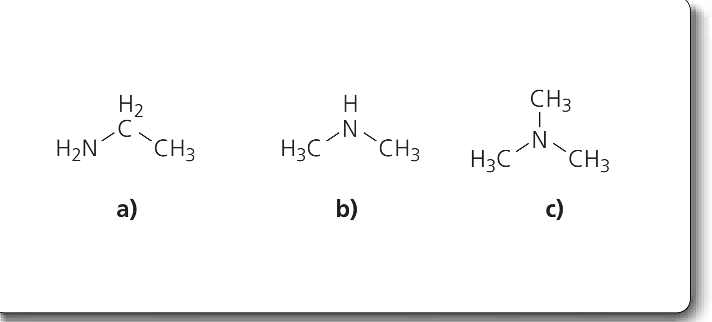


Figura 4.59
a) Amina primaria
b) Amina secundaria.
c) Amina terciaria.

Aminas

Las aminas se caracterizan por la presencia del grupo amino (—NH_2). Su estructura general puede ser cualquiera de las de la figura 4.59.

Las aminas se utilizan en la síntesis de muchos compuestos farmacéuticos.

Los compuestos que contienen tanto un grupo carboxílico como una amina se conocen como aminoácidos. Se trata de los componentes primarios de las proteínas y su estudio se vuelve primordial para entender la bioquímica de los organismos vivos. La figura 4.60 muestra dos de los aminoácidos naturales.

Amidas

Las amidas contienen un grupo carbonilo enlazado al átomo de nitrógeno de una amina, como se observa en la figura 4.61.

Como veremos en el siguiente capítulo, una amida es el producto de la reacción de un ácido carboxílico con una amina. Debido a que los aminoácidos contienen estos dos grupos, los enlaces entre ellos en los péptidos se dan mediante la formación de amidas o enlaces peptídicos. El polímero llamado nylon es una poliamida.

a) $H_2N-\underset{H_2}{C}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$

b) $H_3C-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{H}{C}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$

Figura 4.60
Dos aminoácidos esenciales, los más sencillos.
a) Glicina. **b)** Alanina.

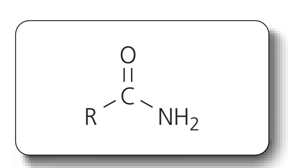
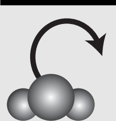


Figura 4.61
Fórmula general de una amida.



TE TOCA A TI:
Reconoce grupos funcionales

1. Reconoce los grupos funcionales que aparecen en las moléculas de la figura 4.53:

2. La fórmula molecular C_2H_6O corresponde a dos compuestos distintos, uno es un éter y el otro es un alcohol. Escribe las fórmulas desarrolladas, las estructuras de puntos y los nombres de los dos compuestos. Averigua sus propiedades físicas y químicas. Anota las similitudes y las diferencias entre ellos. ¿Son isómeros estructurales? ¿Crees que es lógico que tengan propiedades distintas, a pesar de tener la misma fórmula molecular? ¿Consideras importante diferenciar los isómeros estructurales? Justifica tus respuestas y discútelas con tus compañeros.



CTS Salud:
¿Por qué etanol y no metanol?

El etanol y el metanol son dos alcoholes muy parecidos. En sus fórmulas químicas la principal diferencia es un átomo de carbono, lo que es suficiente para que uno sea ingerible en bajas cantidades y el otro no. El etanol en cantidades moderadas puede incluso ayudar en los procesos digestivos, en tanto que el metanol produce, en las mismas cantidades, cefalea, vértigos, vómitos, dolor intenso del abdomen, y lo más grave, la ceguera y la muerte. ¿Cómo se puede explicar esto?

Si seguimos el camino de ambos alcoholes cuando son ingeridos por algún individuo, podremos ver que los dos se absorben más o menos a la misma velocidad. La eliminación se lleva a cabo principalmente en el hígado, donde participa una enzima llamada alcohol –deshidrogenasa, que convierte al etanol y al metanol, en etanal (o acetaldehído) y metanal (formaldehído o formol), respectivamente. Después, la misma enzima transforma al etanal y al metanal, en sus respectivos ácidos. (Ver figura 4.62).

Los dos efectos tóxicos serios y característicos del metanol se deben a sus derivados, el metanal y el ácido metanoico. Las acciones tóxicas de estas dos sustancias ocurren solamente en el hombre y en otros primates, por lo que las investigaciones han sido bastante limitadas. Si el metanal es el responsable de la ceguera, se cree que se debe a la inhibición de la formación del ATP que se requiere para el funcionamiento de las células en la retina. Si el responsable es el ácido metanoico, el posible mecanismo es que inactiva las enzimas que contienen hierro y que son responsables del transporte de oxígeno a la retina.

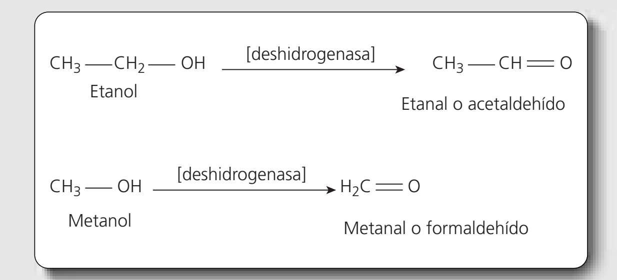


Figura 4.62
Transformación del etanol y el metanol, para dar etanal y metanal. Y para dar los ácidos. La alcohol–deshidrogenasa deshidrogena a las moléculas, lo que significa que les quita átomos de hidrógeno, con lo cual se modifica el grupo funcional.

INTRODUCCIÓN A LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Si bien el carbono es el único elemento capaz de formar infinidad de compuestos distintos, también es claro que la química no termina con él. En general, a los compuestos que están formados por todos los demás átomos se les llama compuestos inorgánicos. Dentro de éstos se encuentran los compuestos de coordinación. Su característica es la presencia de un **enlace covalente coordinado**.

Lewis, apoyándose en su representación de moléculas o iones, observó que cuando en una entidad química (átomo, molécula o ion) existe algún átomo que no completa el octeto de electrones, es sumamente fácil que reaccione con otra especie en la que alguno de los átomos tenga pares de electrones no compartidos, obteniéndose un producto de adición o **aducto** estable. Un caso sencillo es la reacción entre el trifloruro de boro (BF_3) y el amoniaco (NH_3). En el aducto, el par de electrones que se encontraba solitario en la molécula de NH_3, se comparte con el átomo de boro, que tiene sólo seis electrones de valencia en el BF_3. (Ver figura 4.63).

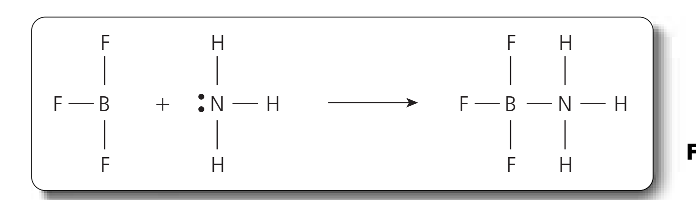


Figura 4.63 Formación de un aducto.

> Un **enlace covalente coordinado** es aquél en el que se comparte un par de electrones originalmente perteneciente a una de las especies. A la especie que dona el par de electrones que se comparte se le llama **base de Lewis** y a la receptora de tal compartición, **ácido de Lewis**.

Por definición, los **compuestos de coordinación** son aquellos en los que un ion o un átomo metálico se combina con una o más moléculas o iones que actúan como bases de Lewis, formando un enlace coordinado. A los compuestos de coordinación se les conoce también como "complejos", debido precisamente a que anteriormente no se comprendían las reglas que rigen su composición y sólo se sabía que eran complicadas o complejas.

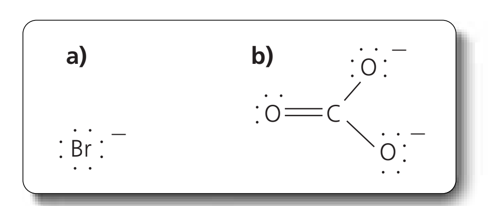


Figura 4.64 Ligantes comunes. Fórmula de **a)** un halogenuro, y **b)** un oxianión.

Los ácidos de Lewis pueden ser moléculas o iones positivos (si pueden aceptar pares de electrones) y las bases de Lewis moléculas o iones negativos (que puedan ceder pares de electrones). Dentro del contexto de la química de coordinación, a las bases de Lewis suele llamárseles **ligantes**. Entre los ligantes más comunes están el agua, el amoniaco, los halogenuros y los oxianiones. (Ver figura 4.64).

Los cationes o átomos metálicos son los ácidos de Lewis más comunes. Aquéllos que forman compuestos de coordinación más estables son los de los metales de transición. Estos compuestos son generalmente coloridos, propiedad que ha sido explotada en sus reacciones de identificación. La coloración depende tanto de la naturaleza del metal como de las características del o de los ligantes, que pueden ser, además de los mencionados arriba, un sinnúmero de moléculas o iones orgánicos.

Para acercarnos a la estructura de un compuesto de coordinación, la figura 4.65 muestra un ion cobalto (II), Co^{3+}, rodeado de seis moléculas de amoniaco, NH_3.

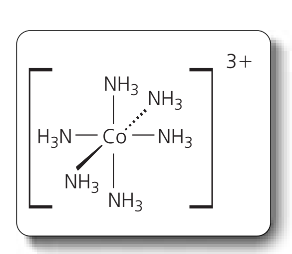
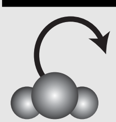


Figura 4.65 Ion hexaamín cobalto (III). El nitrógeno de cada molécula de amoniaco actúa como la base de Lewis que comparte con el ion metálico uno de sus pares de electrones.



TE TOCA A TI:

Compuestos orgánicos como ligantes

Identifica los compuestos orgánicos con pares de electrones no compartidos, que pueden clasificarse como bases de Lewis, y por tanto, actuar como ligantes para formar compuestos de coordinación. Dibuja sus estructuras de puntos.

Entre las moléculas o iones orgánicos que pueden actuar como ligantes, un caso de mucha importancia es aquél en el que una sola molécula o ion tiene dos o más átomos donadores de pares electrónicos, situados de tal forma que ambos pueden coordinarse al ion metálico. Si a cada átomo donador le llamamos un “diente”, los ligantes se pueden clasificar como monodentados (con un solo átomo donador), bidentados (con dos átomos donadores), tridentados, etc. Como ejemplo de un ligante bidentado está la etilendiamina. La trietilendiamina es un ligante tridentado. (Ver figura 4.66).

$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ $\qquad$ $H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$

Figura 4.66
Fórmulas de la etilendiamina y la dietilentriamina.

Como puede verse en la figura 4.67, en estas dos moléculas los dos átomos de nitrógeno pueden dirigir su par electrónico no compartido hacia un mismo átomo metálico, como si lo sujetaran con una pinza o tenaza. A este tipo de compuestos se les llama **quelatos**, palabra que proviene del griego *chelos*, que significa cangrejo.

CH_2, CH_2, H_2N, NH_2, M $\qquad$ CH_2, CH_2, H_2N, NH, CH_2, CH_2, M, NH_2

Figura 4.67
Etilendiamina y trietilendiamina coordinadas a un metal.

Los compuestos formados con ligantes monodentados son menos estables que los que tienen ligantes con más de un átomo donador. Para que un ligante sea capaz de formar quelatos, es necesario que forme un anillo con el ion metálico. Los anillos quelatos más estables son los formados por cinco o seis átomos. Para que se formen estos anillos, entre los átomos donadores tiene que estar presente una cadena de dos o tres átomos, como en el ejemplo de la figura 4.68.

a) O, O, C — C, O, O, M $\qquad$ b) O, CH_2, O, C, C, O, O, M

Figura 4.68
Ejemplo de ligante que forma anillos de cinco átomos, **a)** el oxalato. **b)** El malonato, forma anillos de seis átomos.

El más célebre de los ligantes hexadentados es el que se conoce como ácido etilendiamintetra-acético (EDTA, por sus siglas en inglés). Esta molécula forma simultánea-

mente seis enlaces con un solo átomo metálico, y forma una estructura como la que se muestra en la figura 4.69.

Por la estructura que forma, el EDTA tiene una gran capacidad de “atrapar” iones metálicos, no sólo de elementos de transición, también de metales alcalinotérreos como el calcio y el magnesio. Esta característica del EDTA se aprovecha para diversas aplicaciones en la medicina (atrapa iones metálicos tóxicos y evita que el organismo los asimile), en la agricultura (controla la disponibilidad de los nutrientes metálicos en los fertilizantes) y se usa también en el tratamiento de aguas “duras” que tienen un alto contenido de iones calcio y magnesio.

Figura 4.69
a) Estructura del EDTA en su forma ácida, **b)** en su forma desprotonada (se señalan en negritas los átomos donadores con los que se coordina a un mismo ion metálico) **c)** esquema del compuesto de coordinación que se forma cuando se coordina el EDTA.

El origen de la química de coordinación

El estudio formal de los compuestos de coordinación empezó con Alfred Werner, químico suizo ganador del Premio Nobel de Química en 1913. Alfred preparó y estudió muchas familias de complejos metálicos, entre ellos los formados por cobalto (Co), amoniaco (NH_3) y cloruro (Cl^-). Estos compuestos se pueden distinguir fácilmente en la tabla 4.22. Werner conocía la composición química de los mismos (primera columna de la tabla), pero la pregunta que trataba de responder era por qué tenían diferentes apariencias.

Tabla 4.22
Composición y características de algunos de los compuestos que Werner estudió.

Composición	Color	Nombre
$CoCl_3$ $6NH_3$	amarillo	lúteo (del latín, amarillo)
$CoCl_3$ $5NH_3$	rosado	róseo
$CoCl_3$ $4NH_3$	verde	práseo (del griego, verde)
$CoCl_3$ $4NH_3$	violeta	vióleo



Figura 4.70
Alfred Werner (1866-1919). Premio Nobel de Química en 1913. A Werner le debemos el haber incluido compuestos metálicos de cobalto, cromo y rodio dentro del campo de la estereoquímica. Al comenzar 1891 desarrolló la teoría de la coordinación, con la que explicó el comportamiento químico y la estructura de los, desde entonces, llamados compuestos de coordinación.

En la tabla se observa que el número de átomos de cloro es el mismo para todos los compuestos. Werner le llamó a este número **valencia primaria**. Sin embargo, descubrió por medio de pruebas químicas y mediciones físicas, que los tres átomos de cloro que se encuentran presentes por cada átomo de cobalto, no son todos químicamente equivalentes, es decir, se encuentran en diferentes "ambientes".

Werner midió la conductividad eléctrica de los compuestos y se dio cuenta de que la cantidad de iones que se liberaban era diferente en varios casos.

Dentro de las pruebas químicas que realizó, lo que hizo fue determinar la cantidad de cloruro que podía reaccionar con ion plata para formar el precipitado blanco de cloruro de plata, AgCl. Ésta es una forma de cuantificar la cantidad de cloruro iónico que se tiene en una muestra, ya que se puede conocer la cantidad de precipitado AgCl que se forma y con ello deducir la cantidad de cloruro presente originalmente. Al hacer esta prueba, Werner encontró que los compuestos daban diferente cantidad de precipitado, como si tuvieran distinta cantidad de iones cloruro. El que más precipitado de cloruro de plata producía era el compuesto amarillo, y los que menos, el verde y el violeta. Estos últimos daban la misma cantidad de precipitado.

Con sus resultados experimentales, Werner pudo calcular que el precipitado de cloruro de plata que se obtenía del compuesto amarillo era equivalente a tener tres iones cloruro. Para el compuesto rosado, la cantidad de precipitado era equivalente a tener sólo dos iones cloruro, y para los dos últimos la cantidad correspondía a tener un solo ion cloruro. Sin embargo, la información que tenía Werner acerca de la composición de estos compuestos era indudable. ¿Cómo acomodar entonces los átomos para que se explicaran los resultados experimentales? En la tabla 4.23 se resume parte de la información recopilada por Werner, junto con la forma actual de representar estos compuestos.

Tabla 4.23
Compuestos de coordinación de cobalto.

Compuesto	Color	Número de átomos de cloro que precipitan con Ag	Fórmula actual
$CoCl_3\ 6NH_3$	amarillo	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3\ 5NH_3$	rosado	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3\ 4NH_3$	verde	1	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3\ 4NH_3$	violeta	1	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

Se observa que efectivamente, el cloruro puede estar combinado en estos compuestos de dos formas distintas. En el compuesto amarillo, los iones cloruro no están directamente unidos al átomo de cobalto. Se trata de un ion cobalto (III) coordinado a seis moléculas de amoniaco, que permanece unido a los tres cloruros únicamente por atracciones electrostáticas. Por esto se colocan los cloruros fuera del paréntesis cuadrado en la fórmula química. En estas condiciones los tres iones cloruro se convierten en iones libres al disolver el compuesto y, por tanto, pueden reaccionar con la plata y formar el precipitado de cloruro de plata.

En el compuesto rosado, sólo dos iones cloruro se encuentran en la parte de fuera del paréntesis cuadrado, lo que indica que son éstos dos los que pueden reaccionar con la plata, ya que no están unidos directamente al átomo de cobalto. El ion cobalto (III) tiene cinco moléculas de amoniaco y un cloruro coordinados, por lo que la carga del ion $[Co(NH_3)_5Cl]$ es 2+ (las tres cargas positivas del cobalto menos la carga negativa del cloruro). Los contraiones son dos cloruros.

En los compuestos verde y violeta hay un solo ion cloruro que no se encuentra unido directamente al átomo de cobalto, los otros dos están firmemente coordinados al metal.

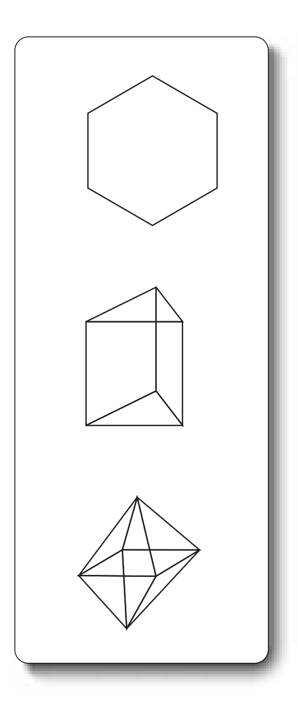


Figura 4.71
El hexágono, el prisma triangular y el octaedro son tres figuras geométricas regulares con seis vértices equivalentes.

En este caso, la carga del ion $[Co(NH_3)_4Cl_2]$ es 1+, por lo que tiene un ion cloruro como contraion. Éstas fueron las conclusiones a las que Werner llegó, con las cuales podía interpretar los resultados experimentales.

Es muy importante notar que en todos estos compuestos, el átomo de cobalto se encuentra unido directamente a seis ligantes, que pueden ser moléculas de amoniaco o iones cloruro. Éstos se encuentran en la parte de dentro del paréntesis cuadrado. Al número de ligantes que tiene un compuesto de coordinación Werner le llamó **valencia secundaria**, y actualmente se le conoce como **número de coordinación**.

El seis es, por mucho, el número de coordinación más común en los compuestos de coordinación, pero también existen compuestos con número de coordinación dos, tres, cuatro, cinco, siete y superiores. Lo que falta por saber es la forma en que se acomodan esos seis ligantes alrededor del átomo de cobalto, para explicar las diferencias en los últimos dos compuestos, que tienen aparentemente la misma fórmula en la tabla 4.23.

Existen tres figuras geométricas regulares con seis vértices equivalentes: el hexágono, el prisma triangular y el octaedro. En cada uno de los vértices de puede acomodar un ligante y al átomo de cobalto en el centro. (Ver figura 4.71).

Analicemos, para cada figura geométrica, las formas en las que se pueden acomodar en los vértices cuatro ligantes A y dos ligantes B, similares a los dos últimos, compuestos de cobalto que Werner estudiaba. (Ver figura 4.72).

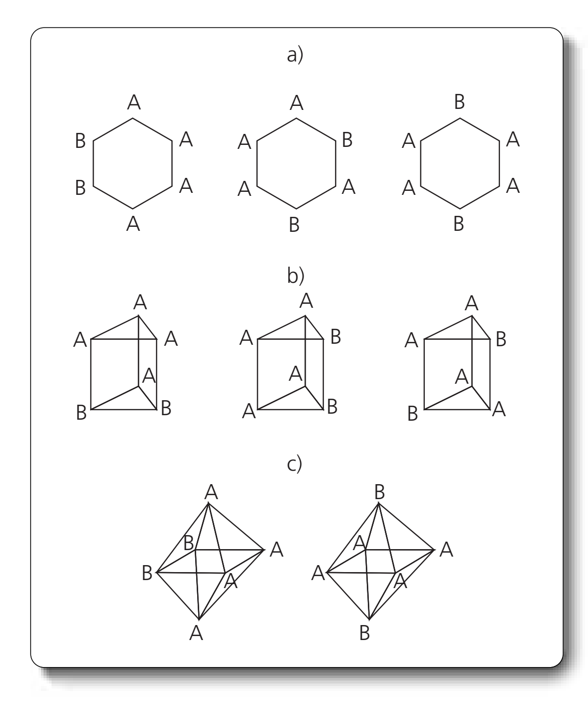


Figura 4.72
Distintas formas de acomodar los seis ligantes en las tres figuras geométricas. **a)** Los tres isómeros del hexágono. **b)** Los tres del prisma triangular, **c)** los dos del octaedro.

Se observa que para el hexágono y el prisma triangular, los ligantes se pueden acomodar de tres formas distintas, mientras que para el octaedro sólo se tienen dos arreglos estructurales diferentes. Werner analizó una gran cantidad de compuestos que tenían cuatro ligantes de un tipo y dos de otro, y siempre encontró que se podían formar solamente dos compuestos con la misma fórmula molecular, pero distintas propiedades físicas y químicas (color, solubilidad, etcétera). Esto le dio la pauta para proponer que todos los compuestos con seis ligantes, o con número de coordinación igual a seis, adoptan una forma estructural octaédrica, y que cuando la composición está formada por la relación de dos ligantes a cuatro, se pueden obtener únicamente dos isómeros.

Estos isómeros se conocen como isómeros ***cis*** y ***trans***. El isómero cis es aquél en el que los dos ligantes iguales forman con el átomo metálico un ángulo de 90º, mientras que

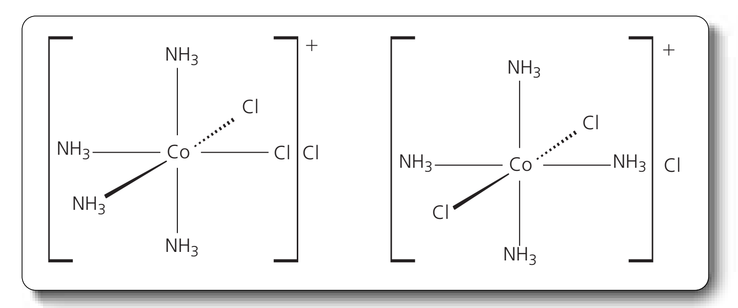


Figura 4.73
Isómeros *cis* y *trans* del compuesto con fórmula $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

el isómero trans es en el que los ligantes iguales forman un ángulo de 180º con el átomo central. (Ver figura 4.73).

Algunas propiedades de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación son a menudo compuestos iónicos. Como tales, forman redes cristalinas ordenadas, los enlaces entre los iones son multidireccionales, y cuando se funden o disuelven en agua, conducen la corriente eléctrica. Pero, ¿qué pasa con sus puntos de fusión? Los puntos de fusión de un gran grupo de compuestos de coordinación, son generalmente bajos. Los compuestos conocidos como sales hidratadas están formados por un ion metálico unido a moléculas de agua. Un ejemplo lo constituye el cloruro de magnesio hexahidratado, cuya fórmula es $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$. Su fórmula estructural se observa en la figura 4.74.

Los iones que participan en este compuesto son, por un lado el magnesio que tiene carga positiva 2+ y, por el otro, los iones cloruro que tienen carga negativa 1-. En estos casos, la atracción electrostática entre los iones se ve debilitada por la presencia de las moléculas de agua, que provocan que las cargas estén más alejadas y por tanto que su interacción sea menor. Al disminuir la atracción electrostática, la energía necesaria para separar a los iones es menor, y por tanto la temperatura de fusión es baja.

Estos son ejemplos en los que las interacciones multidireccionales no explican los valores de los puntos de fusión, porque aunque sí están presentes, son interacciones débiles que se pueden vencer a baja temperatura. Por la misma razón, estos compuestos son solubles en agua.

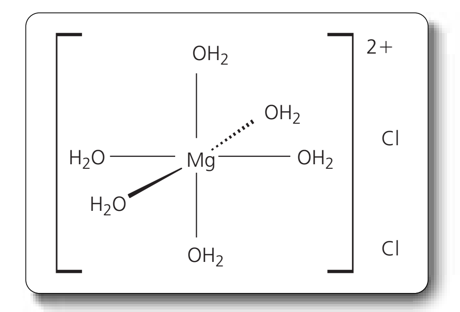


Figura 4.74
Estructura del $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$.

DESCÚBRELO TÚ:
Compuestos de coordinación

¿Hidrato o compuesto de coordinación?

Los fabricantes de sustancias inorgánicas hidratadas presentan en el frasco las fórmulas seguidas de un punto centrado, un número y la fórmula de la molécula de agua, como el $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ que utilizaste en el DESCÚBRELO TÚ: ¿Iónico o covalente?, de la pág. 112.

¿Qué papel juegan estas moléculas de agua en la sustancia?

Material

- 0.5 g de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (aproximadamente)
- Agua
- Vaso de precipitados pequeño (de 20 mL aproximadamente)
- Vidrio de reloj para tapar el vaso
- Mechero Bunsen
- Tripié con tela de asbesto
- Espátula
- Agua

Procedimiento

1. Coloca el vaso de precipitados, con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, tapado con un vidrio de reloj sobre la tela de asbesto en el tripié y caliéntalo con el mechero.
2. Mantén el vaso tapado hasta que se aprecie un cambio de color en la muestra y se observe que el vidrio de reloj se humedece.
3. Ahora retira el vidrio de reloj y sigue calentando hasta que ya no se aprecie cambio de color.
4. Ahora, añade aproximadamente un mL de agua. Interpreta los cambios que observaste.

Intenta representar al $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ de otra manera, de modo que se indique el papel de las moléculas de agua en el compuesto.



CTS Salud:
El cáncer y los compuestos de coordinación

El cáncer es una enfermedad mortal, que aparece cuando en cualquier parte del cuerpo se produce una división celular sin control, que origina una masa de células anormales que no funcionan, a la que se conoce como tumor. Estas células no contribuyen al funcionamiento de los tejidos, y además compiten por los nutrientes con las células sanas. El resultado es la inhabilitación del tejido, posteriormente del órgano y finalmente del individuo.

No se conocen aún con precisión las causas que originan todos los tipos de cáncer, pero se trabaja arduamente para encontrar medicamentos que lo controlen o lo curen. Una de las drogas más eficaces para combatir la enfermedad es el *cis*-platino.

El *cis*-platino es un compuesto de coordinación. Su fórmula $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ indica que su número de coordinación es igual a cuatro. Puede tener dos isómeros, uno *cis* y otro *trans*. (Ver figura 4.75).

Únicamente el isómero *cis* es activo contra las células cancerosas, pues se une con la molécula de ADN y con ello evita que la célula se divida y que el cáncer crezca. El isómero *trans* también puede enlazarse con el ADN, pero se elimina rápidamente, con lo cual deja al ADN libre para replicarse y las células cancerosas pueden seguir su crecimiento.

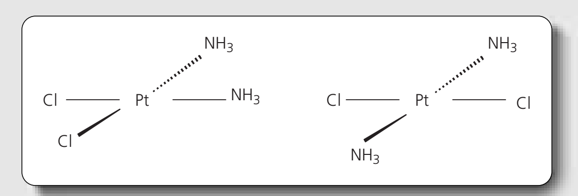


Figura 4.75
Isómeros *cis* y *trans* del $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Inventa una clasificación de las sustancias, con base en alguna de sus propiedades. Discute y compara tu clasificación con la de tus compañeros.
2. Define con tus propias palabras lo que es un enlace químico. Explica cómo se forma el enlace iónico. Explica qué es la electronegatividad. Explica las diferencias entre enlace covalente no polar, enlace covalente polar y enlace iónico.
3. Interpreta los valores de los puntos de fusión de los siguientes compuestos (consulta la referencia del CRC), en función de la direccionalidad de los enlaces.

COMPUESTO
CCl_4
KI
SiO_2
C(grafito)
$AlCl_3$
HgI_2
Br_2
H_2S

4. Clasifica los siguientes enlaces de acuerdo con el criterio de la diferencia de electronegatividades:
   a) El enlace en el HF
   b) El enlace en el ICl
   c) El enlace en el KF
   d) El enlace C-C en el $H_3C–CH_3$.
   Averigua algunas de las propiedades físicas y químicas que te permitan confirmar tu clasificación.
5. Indica cuál de los siguientes enlaces es el más polar: H-Cl, H-I, C-H, C-O, S-Cl y P-S. Asigna las cargas parciales (δ) correspondientes en cada caso.
6. Con base en la clasificación discutida del enlace, predice qué tipo de enlace se puede formar más favorablemente en los compuestos formados por elementos del Grupo 1A combinados con los del 7A, y con los elementos del Grupo 6A combinados con los del 7A.
7. En la sección TE TOCA A TI: Verdades y falsedades de los compuestos, de la pág. 103 se incluyó la aseveración: "Siempre que el compuesto es iónico el enlace es multidireccional". Para que percibas que estas cuestiones están aún en tela de juicio, y des más valor a la actitud escéptica, consulta el artículo de Gillespie en la bibliografía y trata de obtener tus propias conclusiones respecto a la aseveración anterior.
8. En los siguientes compuestos, sus iones pueden predecirse directamente por la familia de la tabla periódica a la que pertenecen. Escribe la fórmula de cada uno.
   a) Fluoruro de potasio
   b) Nitruro de calcio
   c) Carburo de magnesio
   d) Cloruro de bario
   e) Óxido de magnesio
   f) Sulfuro de sodio
9. Los metales presentes en los siguientes compuestos forman iones con diferentes cargas. Determina la carga que tienen en ellos y nombra los compuestos correctamente.
   a) SnO_2
   b) $Fe(NO_2)_2$
   c) $SnCl_2$
   d) $FeCl_3$
   e) CuCN
   f) Cu_2SO_4

10. Escribe la fórmula de los siguientes compuestos.
a) Sulfuro de plomo (II)
b) Sulfito de cobre (II)
c) Nitrato de cobalto (III)
d) Óxido de mercurio (II)
e) Hidróxido de plomo (II)

11. Escribe la fórmula de los cinco óxidos de nitrógeno del enunciado del problema 8 del capítulo anterior.

12. Escribe el nombre de los siguientes compuestos, que contienen iones poliatómicos.
a) $Al(OH)_3$
b) NaCN
c) $(NH_4)_2SO_4$
d) H_2SO_3

13. Escribe las estructuras de puntos de los siguientes compuestos:
a) HCN **b)** H_2O **c)** $CHCl_3$ **d)** C_2H_4
e) CO **f)** NH_4^+ **g)** SO_4^{2-} **h)** CO_3^{2-}
i) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (*cis* y *trans*) **j)** $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (*cis* y *trans*)

14. ¿Qué es un enlace doble? Escribe un ejemplo de un compuesto que presente enlaces dobles.

15. Escribe las estructuras de puntos de los siguientes compuestos y explica por qué no cumplen con la regla del octeto.
a) $BeCl_2$ **b)** NO_2 **c)** SF_4

16. ¿Los hidrocarburos saturados e insaturados sólo pueden formar compuestos lineales y ramificados? Justifica y discute tu respuesta.

17. Realiza una investigación para averiguar las teorías que existen acerca del origen de los compuestos de carbono. Escribe un breve ensayo con esta información.

18. Escribe la fórmula general de los alcanos, los alquenos y los alquinos.

19. Escribe la fórmula estructural del 3-penteno, 3-hexeno y 4-deceno.

20. Escribe todas las fórmulas estructurales posibles para el compuesto cuya fórmula molecular es C_6H_{12}. Asígnale el nombre apropiado a cada una de las fórmulas estructurales de los compuestos que dibujaste.

21. Explica porqué es importante y necesario indicar la posición de los sustituyentes y de los grupos funcionales en un compuesto.

22. La molécula responsable de que las personas lloren cuando cortan una cebolla es la que se muestra en la figura 4.76.
Identifica el grupo funcional que aparece en la fórmula.

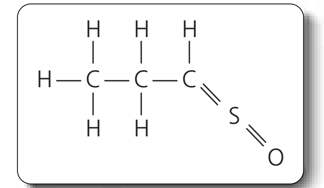


Figura 4.76
Fórmula de la molécula responsable del llanto en los picadores de cebolla.

23. Escribe todos los isómeros estructurales del propanol. Asígnales el nombre correspondiente.

24. En los siguientes compuestos de coordinación, conociendo el número de iones negativos fuera y dentro de la esfera de coordinación encuentra la carga del ion metálico:
a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
b) $[Co(NH_3)_4Cl]Cl$
c) $[Pd(H_2O)_3Cl]Cl$

25. Imagina que eres Alfred Werner y que, después de un arduo trabajo de laboratorio, has logrado aislar los cinco compuestos siguientes al hacer reacciones entre $PdCl_2$ y un ligante neutro, L.
$[Pd(L)_4]Cl_2$
$[Pd(L)_3Cl]Cl$
$[Pd(L)_2Cl_2]$
$K[Pd(L)Cl_3]$
$K_2[PdCl_4]$
Indica, para cada uno de ellos:
a) ¿Cuántos iones se generan en disolución por cada fórmula?
b) ¿Cuántos iones cloruro precipitan con la adición de 12 iones Ag^+?
c) ¿Cuál es el número de coordinación del paladio en estos compuestos?

BIBLIOGRAFÍA

Gillespie, R.J., "Covalent and Ionic Molecules: why are BeF_2 and AlF_3 High Melting Point Solids Whereas BF_3 and SiF_4 are Gases?", *J. Chem. Educ.* 75(7), 923-925 (1998).

Hart, H., Hart, D.J. y Craine, L.E., *Química orgánica,* McGraw-Hill, 1995.

Hoffman, R. *Lo mismo y no lo mismo*, FCE México, 1997.

Jensen, W.B., Logic, "History and the Chemistry Textbook 1. Does Chemistry have a Logical Structure?", *J. Chem. Educ.* 75(6), 679-687 (1998).

Jensen, W.B., Logic, "History and the Chemistry Textbook 2. Can we Unmuddle the Chemistry Textbook?", *J. Chem. Educ.* 75(7), 817-828 (1998).

Joesten, M.D., Johnston, D.O., Netterville, J.T. and Wood, J.L., *The World of Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1991.

Kauffman, G.B. (trad., ed. y com.), *Classics in Coordination Chemistry Part I: The selected papers of Alfred Werner*, Dover Publications, Nueva York, 1968.

Moore, J.W., Stanitski, C.L., Kotz, J.C., Joesten, M.D. y Wood, J.L., *El mundo de la química*, Pearson Educación, México, 2000.

Nassau, K., "The causes of color", *Sci. Am.* 243[4], 106-123, 1980.

Pauling, L., *Química general*, Aguilar, Madrid, 1977.

Pimentel, G.C. y Spratley, R.D., *Chemical bonding clarified through quantum mechanics*, Holden Day, San Francisco, 1969.

Roberts, R.M. *Serendipity. Accidental discoveries in science.* John Willey & Sons Inc., EUA, 1989.

Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1991.

CAPÍTULO 5

La materia reacciona



TEMARIO

CON ESCEPTICISMO:
¿De verdad son tan pequeñas?

Las entidades elementales que constituyen la materia, sean átomos o moléculas, parecen tener una dimensión diminuta.

¿Es concebible que la partícula material que forma el agua tenga una dimensión menor que una millonésima de centímetro? ¿Resulta aceptable que en una pequeña punta de alfiler que tocó una gota de agua existan casi un trillón (1×10^{18}) de moléculas? Si es así, podemos estimar la minúscula dimensión de una de estas entidades elementales de materia ¿Cuántas crees que habría que poner en fila para lograr una longitud de un milímetro?

Necesitamos aparentemente una unidad de medida muy grande para contar esas ínfimas entidades elementales, llamadas átomos y moléculas. Pero ¿qué tan grande debe ser dicha unidad?

LA MAGNITUD *CANTIDAD DE SUSTANCIA*

La magnitud *cantidad de sustancia* aparece en 1961, como una magnitud diferente de la *masa*, siendo una de las siete magnitudes fundamentales del Sistema Internacional de Unidades, y su aparición obedece a razones de comodidad a la hora de contar entidades elementales. La *cantidad de sustancia* aparece gracias a la consolidación de la teoría atómico molecular, ya que su introducción en una reacción química hace que se centre más la atención en la relación entre el número de partículas que intervienen en la misma, que en los pesos de combinación.

Su introducción hace posible, en pocas palabras, contar en el nivel microscópico las entidades elementales a partir de las masas o los volúmenes de combinación de las sustancias que reaccionan.

Al igual que sucede con otras magnitudes fundamentales del Sistema Internacional de Unidades, como es el caso de la masa o el tiempo, no es simple encontrar una definición de cantidad de sustancia.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), en el 2001, dice al respecto que "la cantidad física 'cantidad de sustancia' o 'cantidad química' es proporcional al número de entidades elementales —especificadas por una fórmula química— de las cuales la sustancia está compuesta. El factor de proporcionalidad es el recíproco de la constante de Avogadro (6.022×10^{23} mol^{-1})".

Veamos, poco a poco qué implicaciones tiene esta definición de cantidad de sustancia y en qué unidades se propone medirla.

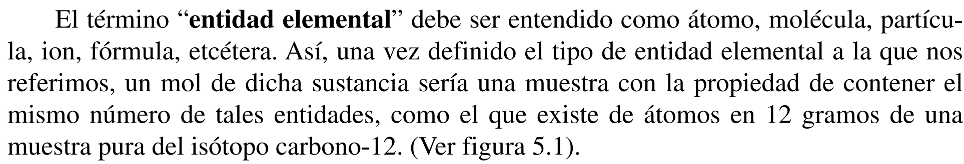
LA CANTIDAD DE SUSTANCIA Y SU UNIDAD, EL MOL

El tamaño de una muestra de sustancia es variable. Sabemos que el agua de un río es más que la que puede contener un vaso, ésta, a su vez, que la de una sola gota y ésta, que el agua que moja la punta de un alfiler. En este sentido, la **cantidad de sustancia** podría medirse sin problema en unidades de masa o de volumen. Es decir, los cocientes de las masas o los volúmenes de tales sistemas podrían permitirnos medir cuántas veces hay más agua en uno u otro.

El problema surge cuando queremos comparar cantidades en sustancias diferentes. No parece tener sentido la pregunta de si hay más agua en una gota de agua que aire en

un litro de aire, pero sí lo tiene. Las masas o los volúmenes no nos orientan tanto como en el caso anterior. Pero, si ambas muestras de sustancia están finalmente constituidas por moléculas y átomos, ¿por qué no podríamos equiparar la cantidad de sustancia en ambas muestras mediante una comparación del número de entidades elementales presentes en cada una? La pregunta se podría plantear así: ¿Hay más moléculas de agua en una gota que moléculas de aire en un litro de éste? Así, el concepto de "cantidad de sustancia" tendría que basarse en la cuenta de las partículas imperceptibles que conforman la materia ordinaria. Por supuesto, habría que elegir una muestra patrón que sirviera como unidad de medida, con respecto a la cual se compararan todas las demás. Conozcamos la propuesta internacional más reciente.

El **mol** es la unidad de cantidad de sustancia del Sistema Internacional de Unidades. Su definición formal es:


Mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kg de ^{12}C.

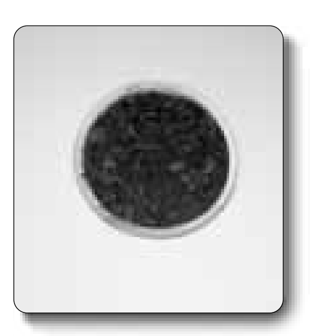


Figura 5.1
Pero ¿cuántos átomos hay en 12 g de ^{12}C?

El término "**entidad elemental**" debe ser entendido como átomo, molécula, partícula, ion, fórmula, etcétera. Así, una vez definido el tipo de entidad elemental a la que nos referimos, un mol de dicha sustancia sería una muestra con la propiedad de contener el mismo número de tales entidades, como el que existe de átomos en 12 gramos de una muestra pura del isótopo carbono-12. (Ver figura 5.1).

Hay que advertir que la palabra "mol" no tiene nada que ver con "molécula". Mol significa mole, pila o montón. Desde luego, la molécula es un tipo de entidad elemental, así que se puede medir cantidad de sustancia como moles de moléculas, pero también como moles de átomos o como moles de fórmulas, etcétera.

De esta manera, la idea de incluir en el SI una **unidad de cantidad de sustancia** es cuantificar el número de partículas o entidades elementales que contiene una muestra de sustancia. La definición formal puede sentirse extraña o complicada por el momento, mientras no se responda a la pregunta: "¿Cuántos átomos hay en 12 g de ^{12}C?".

El desarrollo histórico de la medición correspondiente no fue nada simple, como puede constatarse en la sección **DEL PASADO: N_0 y su determinación**. Para abreviar, adelantamos de una vez el hecho conocido hoy de que en 12 gramos del isótopo ^{12}C hay aproximadamente 6.02×10^{23} átomos de carbono-12. Luego en una unidad de cantidad de cualquier sustancia existen aproximadamente seis seguido de 23 ceros de entidades elementales, cualesquiera que éstas sean.



Figura 5.2
Amadeo Avogadro (1776-1856). Químico italiano, nacido en Turín. Es famoso por su aseveración de 1811, conocida como "Hipótesis de Avogadro", que indica que "volúmenes iguales de cualquier gas, bajo la misma temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas".

Al número

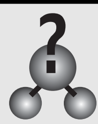
$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \tag{5.1}$$

se le conoce como número de Avogadro, en honor al químico italiano del siglo XIX. N_A es simplemente un número. Cuando le colocamos como unidades "partículas" o "entidades elementales", tenemos la siguiente igualdad:

$$1 \text{ mol de partículas} = N_A \text{ partículas} \tag{5.2}$$

Al dividir ambos miembros entre "1 mol de partículas" se construye una razón unitaria (una cuyo numerador es idéntico a su denominador), que denominamos constante de Avogadro, N_0, y que resulta sumamente útil, como veremos más adelante:

$$N_0 = \left(\frac{N_A \text{ partículas}}{1 \text{ mol de partículas}}\right) \tag{5.3}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

¿Qué tan grande es un mol de granos de arroz?

Consideremos que un grano de arroz tiene una masa de 1.66×10^{-5} kg (podríamos haberla obtenido al contar con mucha paciencia alrededor de 60,000 granos en un kilogramo de arroz comprado en el mercado). La masa de un mol de granos sería entonces:

$$M_{\text{arroz}} = \left(\frac{1.66 \times 10^{-5}\ \text{kg}}{1\ \text{grano de arroz}}\right)\left(\frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{granos de arroz}}{1\ \text{mol de granos de arroz}}\right)$$

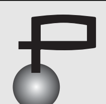
$$= 1 \times 10^{19}\ \text{kg/mol}$$

La respuesta es ciertamente sorprendente: ¡10 trillones de kilogramos! Pero, ¿qué tan grande es esta masa?

La producción anual de arroz en China puede ayudarnos a aquilatar lo anterior. En ese país se producen unos 200 millones de toneladas de arroz al año, o sea 2×10^{11} kg/año. La masa de un mol de granos es un número ¡50 millones de veces mayor! China necesita ¡50 millones de años para producir un mol de granos de arroz! (ver figura 5.3).



Figura 5.3
¡Hacen falta 50 millones de años de producción de arroz en China, para producir un mol de granos de arroz!



DEL PASADO:

N_0 y su determinación

Es ciertamente sinuoso el camino histórico que desemboca en la definición de mol dada más arriba. Haremos una síntesis apretada, que retoma algunos elementos del capítulo dos de este libro:

1. **Ley de las Composiciones Constantes.** Las primeras ideas acertadas sobre la combinación química fueron expresadas por Joseph L. Proust y Jeremías B. Richter: "En cualquier compuesto químico los elementos que lo constituyen están combinados siempre en la misma proporción en peso", y fueron retomadas por Dalton (1808): "En toda investigación química ha sido considerado justamente un importante objetivo el averiguar los pesos relativos de los simples que constituyen un compuesto".

Así por ejemplo, sin importar el origen o el modo de preparación del agua, hoy sabemos que en cualquier muestra están combinados siempre 8 gramos de oxígeno por cada gramo de hidrógeno:

$$\left(\frac{8\ \text{gramos de oxígeno}}{1\ \text{gramo de hidrógeno}}\right)$$

A este tipo de razones básicas (ver la sección sobre "Razones básicas y unitarias" en la pág. 156). las llamaremos "razones de composición en peso". Ésta es, por tanto, la llamada razón de composición en peso del agua.

2. **Hipótesis atómica**. Dalton plantea la existencia de los átomos en 1808. Los compuestos, como el agua, estarían constituidos por moléculas idénticas, las cuales a su vez estarían formadas por un cierto número de átomos elementales. Así, la molécula de agua tendría la fórmula H_nO_m, donde n y m serían enteros. Bastaría entonces conocer n y m para encontrar el peso relativo del átomo de oxígeno respecto al de hidrógeno. Según pensaba Dalton, y equivocadamente, la molécula del agua tendría un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno, por lo cual, dada la razón de composición en peso del agua, un átomo de oxígeno pesaría ocho veces lo que uno de hidrógeno. El peso relativo del oxígeno sería entonces de ocho.

3. **Fórmulas**. La solución al enigma de determinar las fórmulas de los compuestos se dio gracias a la ley de volúmenes de combinación de Luis José Gay-Lussac: se requieren 2 volúmenes de hidrógeno y 1 volumen de oxígeno para obtener 2 volúmenes de agua. Con la hipótesis de Amadeo Avogadro (cualesquiera dos volúmenes gaseosos iguales, a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas) y la ley de los volúmenes de combinación, se pudo conocer la naturaleza diatómica de las moléculas de oxígeno e hidrógeno, así como la fórmula del agua, H_2O, con dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno.

   La razón de composición en peso del agua implica que un átomo de oxígeno pesa 16 veces lo que uno de hidrógeno. Tenemos al fin el peso atómico relativo correcto del oxígeno con respecto al hidrógeno: 16.
4. **Pesos atómicos relativos**. Stanislao Cannizzaro retoma décadas después las ideas de Gay-Lussac y Avogadro, y encuentra extraordinaria congruencia en los cálculos de pesos atómicos de todos los elementos. La comunidad científica aceptó sus argumentos en 1860. La hipótesis de Avogadro parecía tener validez.
5. **Constante de Avogadro, N_0**. Con el peso atómico del hidrógeno considerado como una unidad, surgió la pregunta: "¿cuántos átomos hay en una muestra elemental que contiene tantos gramos de sustancia como su peso atómico relativo al hidrógeno?", cuestión que Avogadro ciertamente nunca se planteó. No obstante, dicho número de átomos fue denominado como "constante de Avogadro", N_0. A lo largo de los años, la base de referencia ha cambiado de 1 g de hidrógeno a 16 g de oxígeno, luego a 16 g de ^{16}O y, finalmente, a 12 g de ^{12}C.
6. **Determinación de N_0**. Las primeras estimaciones de la constante de Avogadro, N_0, fueron hechas durante la segunda mitad del siglo XIX. Nueve años después de la muerte de Avogadro, Josef Loschmidt sugiere un primer método para obtenerla y encuentra $N_0 = 4.09 \times 10^{22}$ partículas/mol. Este valor, casi quince veces menor que el actual, fue mejorado mediante otras técnicas por diversos investigadores (determinación del espesor límite de una película, o de los parámetros del movimiento browniano, o de la emisión de partículas radiactivas). Fue Perrin (en 1909) quien logró por primera vez un resultado muy cercano al actual de N_0 al alcanzar 62×10^{22} partículas/mol. N_0 terminó de afinarse durante el siglo XX, una vez determinada con precisión la carga del electrón (1913) o aplicando las técnicas de difracción de rayos X sobre cristales (1912). El resultado actualmente aceptado internacionalmente es:

$$N_0 = 6.02214199 \times 10^{23} \text{ entidades elementales/mol}$$

Moles... ¿de qué?



Figura 5.4
En 1 mol de fórmulas de NaCl hay un mol de iones Na^+. En esta figura se muestra 1 mol de fórmulas de NaCl. ¿De verdad se trata de un mol de fórmulas?

Al hablar de cantidades de sustancia, es indispensable indicar cuáles son las "entidades elementales" que se están contando, de otra manera no está claro a qué muestra de sustancia nos referimos. Por ejemplo, cada una de las siguientes cantidades de sustancia expresan una diferente entidad elemental:

- 1 mol de átomos de carbono
- 1 mol de iones Na^+
- 1 mol de núcleos de helio
- 1 mol de moléculas de O_2
- 1 mol de electrones
- 1 mol de fórmulas NaCl

Todas estas muestras de materia tienen algo en común: 6.02×10^{23} (un número de Avogadro de) entidades elementales, es decir, la misma cantidad de sustancia, aunque por supuesto de diferentes sustancias. (Ver figura 5.4).

No basta decir "un mol de oxígeno", pues no sabemos si nos referimos a un mol de átomos de oxígeno, a un mol de moléculas de O_2 o a un mol de moléculas de ozono, O_3. Siempre tenemos que especificar las entidades elementales a las que nos estamos refiriendo con la mención de una cierta cantidad de sustancia.

Se insiste en que, desde este punto de vista, el mol es una unidad proporcional a la cantidad de entidades elementales, como el par, la docena o la gruesa, pero referida a una muestra de sustancia:

- 1 par de anteojos = 2 anteojos
- 1 docena de dulces = 12 dulces
- 1 gruesa de naranjas = 144 naranjas
- 1 mol de átomos = 6.02×10^{23} átomos

Por tanto, el factor unitario N_0 de la ecuación (5.3) es tan válido como el cociente

$$\left(\frac{12 \text{ casas}}{1 \text{ docena de casas}}\right)$$

Por eso se acostumbra decir que "el mol es la docena de los químicos".

Razones básicas y unitarias

En química se construye un buen número de razones, que tienen que ver con números relativos de átomos y moléculas o sus masas o, por supuesto, con moles de átomos o moléculas, a las que llamaremos **razones básicas y razones unitarias**. La diferencia entre ambas se establece a continuación. (Ver figura 5.5.).



Figura 5.5
Para un automóvil, un par de razones básicas serían: 4 llantas/1 automóvil; 1 llanta de refacción/ 1 automóvil.

Una **razón básica** es un cociente entre dos cantidades que están relacionadas de alguna manera. Ejemplos de ellas serían:

$$\left(\frac{2 \text{ cucharadas de azúcar}}{1 \text{ taza de café}}\right)$$

$$\left(\frac{2 \text{ mujeres ingenieras}}{9 \text{ hombres ingenieros}}\right)$$

$$\left(\frac{\text{US\$2500}}{1 \text{ habitante}}\right)$$

Una razón básica típica de la química es la que se construye con el número de átomos de dos elementos existentes en un compuesto determinado. Por ejemplo, para el agua, las siguientes razones básicas son fundamentales:

$$\left(\frac{2 \text{ átomos de hidrógeno}}{1 \text{ átomo de oxígeno}}\right)$$

$$\left(\frac{2 \text{ átomos de hidrógeno}}{1 \text{ molécula de agua}}\right)$$

Esta última relación no implica que sea lo mismo una molécula de agua que dos átomos de hidrógeno, de la misma forma que un auto no es igual que sus cuatro llantas. El uso de estas razones básicas permite resolver el más simple tipo de problemas de proporcionalidad directa, como veremos.

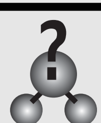
Podemos percatarnos que la misma validez tiene la última razón básica que ésta:

$$\left(\frac{2 \text{ pares de átomos de hidrógeno}}{1 \text{ par de moléculas de agua}}\right)$$

ya que siendo cierta la primera, la adición de la palabra "par" en numerador y denominador hace válida la segunda. Similarmente, añadir la palabra "mol" en numerador y denominador, hace válida una tercera:

$$\left(\frac{2 \text{ moles de átomos de hidrógeno}}{1 \text{ mol de moléculas de agua}}\right)$$

Así, las razones básicas para una cierta entidad elemental inducen la validez de las relaciones para un mol de ellas.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Problemas de proporcionalidad directa

¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en 200 moléculas de agua? Y ¿cuántos moles de átomos de hidrógeno existen en 200 moles de moléculas de agua?

Estructura de resolución

Un procedimiento de resolución de problemas de proporcionalidad directa se logra a través de la siguiente estrategia, basada en el análisis dimensional (un análisis de las unidades de la incógnita por encontrar y las del dato con el que se cuenta):

1. Escribe el símbolo y las unidades de la incógnita, el signo igual, y luego el dato del problema seguido de sus unidades.
2. Busca una (o más) razón(es) básica(s) que anule(n) las unidades del dato y que conduzca(n) a las unidades de la incógnita.

Así, el esquema es el siguiente:

$$\text{INCÓGNITA (unidad 1)} = \text{DATO (unidad 2)} \times \text{RAZÓN BÁSICA (unidad 1/unidad 2)} \qquad (5.4)$$

La unidad 2 en el denominador de la razón cancela la del DATO, con lo que el lado derecho adquiere la unidad 1, como se desea.

La aplicación de la ecuación (5.4) a este problema es la siguiente:

$$\text{INCÓGNITA átomos de hidrógeno} = 200 \text{ moléculas de agua} \left(\frac{2 \text{ átomos de hidrógeno}}{1 \text{ molécula de agua}}\right)$$

$$\text{INCÓGNITA} = 400 \text{ átomos de hidrógeno}$$

La segunda pregunta de este ejercicio tiene una resolución enteramente similar, pero ahora con la razón básica expresada en unidades de cantidad de sustancia:

$$\text{INCÓGNITA moles de átomos de hidrógeno} = 200 \text{ moles de moléculas de agua} \left(\frac{2 \text{ moles de átomos de hidrógeno}}{1 \text{ mol de molécula de agua}}\right)$$

$$\text{INCÓGNITA} = 400 \text{ moles de átomos de hidrógeno}$$

De hecho, en adelante podrás resolver la primera pregunta y luego escribir de inmediato la resolución a la segunda.

Por otra parte, existe un tipo especial de razones básicas en las que el numerador y el denominador resultan ser iguales o, más bien, equivalentes. A estas razones las denominaremos **razones unitarias** o **factores unitarios**.

Algunos ejemplos son:

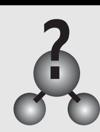
$$\left(\frac{100 \text{ centímetros}}{1 \text{ metro}}\right)$$

$$\left(\frac{1 \text{ equipo de fútbol}}{11 \text{ jugadores de fútbol}}\right)$$

Un ejemplo relacionado con el tema de esta sección lo constituye la razón unitaria de Avogadro (5.3):

$$\left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ partículas}}{1 \text{ mol de partículas}}\right)$$

Puesto que numerador y denominador son físicamente equivalentes, lo mismo nos da contar con un mol de moléculas de agua que con un número de Avogadro de moléculas de agua. Ambas expresiones se refieren a la misma cosa.



¿CÓMO SE RESUELVE?

Número de átomos en cierta cantidad de sustancia

¿Cuántos átomos de sodio hay en la siguiente cantidad de sustancia: 0.3 moles de átomos de sodio?

La razón (5.3), N_0, nos permite transformar cantidad de sustancia, n, a número de partículas, N. Esto queda expresado en el diagrama siguiente:

$$n \overset{N_0}{\Rightarrow} N$$

o bien, en la ecuación

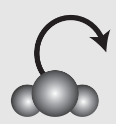
$$N = nN_0 \qquad (5.5)$$

Por lo tanto, para resolver el problema basta multiplicar el dato (0.3 moles de Na) por la constante de Avogadro, la razón unitaria del número de partículas por mol, N_0.

$$N \text{ átomos de Na} =$$

$$0.3 \text{ mol Na}\left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Na}}{1 \text{ mol Na}}\right)$$

$$N = 1.81 \times 10^{23} \text{ átomos de Na}$$



TE TOCA A TI:

Cantidad de sustancia a partir de número de moléculas

Se tiene una muestra de benceno con 1.27×10^{22} moléculas. Calcula la cantidad de sustancia en dicha muestra, expresada como moles de moléculas de benceno. Utiliza la estrategia mostrada para resolver problemas de proporcionalidad directa.

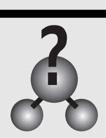
Cómo se mide la cantidad de sustancia

Cuando un químico dice "necesito medio mol de plata", ello es equivalente a nuestras frases en la tienda: "déme un par de zapatos" o "déme tres cartones de huevos": el químico desea la mitad de 6.02×10^{23} átomos de plata. La gran diferencia es que el químico está pidiendo una cantidad enorme de átomos.

Ahora bien, ¿qué hace el químico para cumplir sus deseos? ¿Cómo cuenta medio mol de átomos de plata? ¿Acaso tendrá que contar los átomos de uno en uno? ¿Cómo verá los átomos y con qué pinzas microscópicas los irá tomando?

Es claro que no es posible contar 6.02×10^{23} entidades elementales de la misma forma que se cuentan naranjas u hojas de papel. Una computadora, contando de uno en uno, requeriría millones de años para llegar a N_A.

La cantidad de sustancia se mide en forma indirecta, a través de una propiedad que sea proporcional al número de entidades elementales. Tal propiedad puede ser la masa o el peso, o inclusive el volumen (bajo ciertas condiciones). Procederemos entonces como en la sección CÓMO SE RESUELVE: ¿Qué tan grande es un mol de granos de arroz?, en la que calculamos la masa de un mol de granos de arroz. Pero, en aquel caso, conocíamos la masa de un grano y ahora no conocemos la masa de un solo átomo. ¿Qué hacer? Vale la pena explorar primero una analogía que hace evidente la necesidad de conocer los pesos relativos de las cosas.



¿CÓMO SE RESUELVE?

Ciruelas y uvas

Piensas hacer una ensalada de frutas que tenga, entre otras cosas, el mismo número de ciruelas que de uvas. Llegas a la tienda y pides al vendedor treinta uvas y treinta ciruelas. Éste, que tiene una capacidad intelectual algo limitada, te responde: "aquí vendemos la fruta por kilogramo. ¿Cuántos kilos de ciruela y cuántos kilos de uva desea?".

¿Qué hacer en este caso para salir de la tienda con treinta uvas y treinta ciruelas?

Pides un kilogramo de ciruela. Cuentas las ciruelas que te dieron y encuentras que son quince. Pides ahora un kilogramo de uva. Vuelves a contar cuidadosamente y son ciento veinte uvas. Haces el siguiente cociente:

$$\left(\frac{120 \text{ uvas/kg}}{15 \text{ ciruelas/kg}}\right) = \left(\frac{8 \text{ uvas}}{1 \text{ ciruela}}\right)$$

Es claro ahora que una uva pesa la octava parte de una ciruela. Tienes entonces el peso relativo de las uvas, con respecto al patrón ciruela:

$$\frac{w_{\text{uva}}}{w_{\text{ciruela}}} = \frac{1}{8}$$

Calculas rápidamente que para tener treinta ciruelas requieres de dos kilogramos y, por supuesto, para contar con treinta uvas necesitas la octava parte de dos kilos. Inteligentemente le dices ahora al vendedor: "Sabe, voy a necesitar otro kilo más de ciruelas y, además, no necesito tanta uva, póngame solamente un cuarto de kilo".

Aprendimos en este ejemplo que para tener el mismo número de uvas y ciruelas es conveniente conocer el peso relativo de las uvas respecto a las ciruelas.

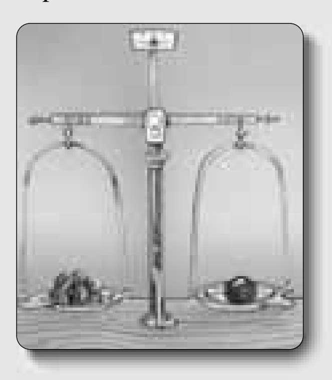


Figura 5.6
Ocho uvas pesan lo mismo que una ciruela. Para pedir la misma cantidad de uvas y ciruelas debes pedir de uvas la octava parte del peso de las ciruelas.



DESCÚBRELO TÚ:

Semillas, mol y N_0

Con la colaboración de Gisela Hernández Millán.

Vas a usar tan sólo una balanza y tu habilidad para contar. En todo este problema vas a suponer que cada una de las semillas de arroz pesa lo mismo, que cada uno de los frijoles pesa lo mismo y que cada uno de los garbanzos pesa lo mismo. En esa hipótesis se basa la obtención de buenos resultados en esta experimentación.

Imagina que los átomos de los elementos son como diferentes semillas. La de arroz tomará el lugar del átomo de hidrógeno; la de frijol el del berilio y la de garbanzo el sitio del cloro. Con la guía que viene en el enunciado a continuación, que se basa en una semilla de arroz como unidad de peso relativo, ¿puedes usar sólo la balanza para obtener un igual número (el que sea) de los tres tipos de semillas? Por ejemplo, ¿puedes decir qué pesadas hay que hacer para tener un ciento de cada semilla?

1. Con una balanza, tu primer problema es estimar el peso promedio de un grano de arroz, una semilla de frijol y una de garbanzo. Pesa un buen número de ellos en la balanza y obtén el promedio. A nosotros nos dieron los siguientes resultados, encuentra los tuyos:
1.1. Arroz, 0.021 g
1.2. Frijol, 0.187 g
1.3. Garbanzo, 0.746 g

2. Mediante cocientes de los datos anteriores, obtén los pesos relativos respecto al grano de arroz. (Ver figura 5.7). Nosotros obtuvimos:
2.1. Arroz, 0.021/0.021 = 1
2.2. Frijol, 0.187/0.021 = 8.9
2.3. Garbanzo, 0.746/0.021 = 35.5

3. Dedícate ahora a contar las semillas que hay en las siguientes pesadas:

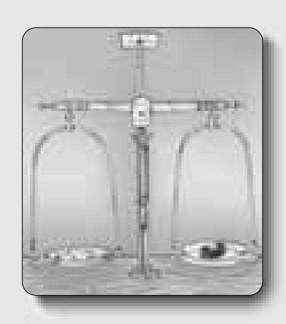


Figura 5.7
Un frijol pesa lo que 8.9 granos de arroz. Un garbanzo pesa lo que 35.5 granos de arroz.

3.1. Un gramo de arroz (al número de granos le llamaremos un semillol de arroz).
3.2. Un peso relativo de gramos de frijol (al número de semillas le llamaremos un semillol de frijol, en nuestro caso corresponde a 8.9 gramos de frijol, pero tú usa tu propio resultado del inciso 2).
3.3. Un peso relativo de gramos de garbanzo (un semillol de garbanzo, en nuestro caso 35.5 gramos de garbanzo).

No te sorprenda si obtienes el mismo número de cada semilla, pues recuerda qué sucede cuando pesas muestras en la misma proporción que la indicada por los pesos relativos.

4. El inciso tres (si usaste una balanza aceptable y no hay mucha variabilidad en los pesos de cada semilla respecto a su promedio) te debe haber llevado al mismo número de granos de las tres especies o, en todo caso, a números muy parecidos. Así, un semillol de arroz tiene el mismo número de granos que tiene un semillol de frijol o uno de garbanzo. Este va a ser el "número de Avogadro" de nuestro ejercicio. Nuestro resultado fue de 48 semillas. ¿Y el tuyo? (Date cuenta, por cierto, de que este número se obtiene al invertir el peso de un solo grano de arroz; 1/0.021, pues la inversa de los gramos que pesa un grano es el número de granos que hay en un gramo).

5. Resuelve ahora la pregunta lanzada, ¿cuántos gramos debes pesar de cada semilla para tener cien de ellas? Calcula para ello el "número de semilloles" que representan 100 semillas (en nuestro caso 100/48=2.1 "semilloles", por lo que hay que pesar 2.1× 1 g= 2.1 gramos de arroz, 2.1× 8.9 g=15.69 gramos de frijol y 2.1× 35.5 g= 74.55 gramos de garbanzo).

6. Haz tus propios cálculos y verifica con la balanza que obtienes, en efecto 100 granos o semillas de cada tipo con dichas pesadas. (Ver figura 5.8)

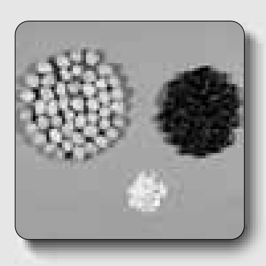


Figura 5.8
Un semillol de arroz, un semillol de frijol y un semillol de garbanzo. Los tres semilloles contienen cuarenta y ocho semillas pero, evidentemente, no pesan lo mismo.

Relación entre el peso atómico y la masa molar de un elemento o compuesto

- Es importante hacer notar que los pesos atómicos relativos no tienen unidades, ya que se refieren a un cociente entre dos pesos, o sea, a un peso atómico comparado con el de un átomo patrón.

Permanece hasta nuestros días la idea de expresar los pesos atómicos con relación a un átomo de referencia. Durante el siglo XIX el peso atómico de un elemento dado, A, correspondía a su peso en relación con el del hidrógeno:

$$\text{Peso atómico de A} = \frac{\text{Peso del átomo de A}}{\text{Peso del átomo de hidrógeno}} \qquad \text{SIGLO XIX}$$

No nos detendremos ahora en considerar la existencia posible de varios isótopos estables del átomo de A. Al estar definido como un cociente entre dos pesos, el peso atómico no posee unidades.

Hoy, el peso atómico se expresa en relación a la doceava parte del peso de un átomo de carbono-12, por lo cual la definición actual es

$$\text{Peso del átomo de A} = \frac{\text{Peso atómico de A}}{\text{1/12 del peso del átomo de carbono-12}} \qquad \text{HOY}$$

Podríamos ahora sustituir la palabra “peso” por “masa” ya que una comparación entre dos pesos es idéntica a una comparación entre dos masas, en el mismo lugar de la Tierra.

$$\text{Peso atómico de A} = \frac{\text{Masa del átomo de A}}{\text{1/12 de la masa del átomo de carbono-12}} \quad (5.6)$$

Igualmente, el resultado no se altera si consideramos 2, 3, o más átomos de A y 2, 3, o más átomos patrón. En particular, si consideramos un mol de dichos átomos:

$$\text{Peso atómico de A} = \frac{\text{Masa de un mol de átomos de A}}{\text{1/12 de la masa de un mol de átomos de carbono-12}} \quad (5.7)$$

Al numerador de esta expresión le denominamos **masa molar** del elemento A, para la que usamos la variable M_A y las unidades g/mol. Además, reconocemos en el denominador de esta expresión que la masa de 1 mol de átomos de ^{12}C es exactamente 12 g. Así, llegamos a la importante expresión:

$$\text{Peso atómico de A} = \frac{M_A}{1/12\ (12\ \text{g/mol})} = \frac{M_A}{1\ \text{g/mol}}$$

Si repitiéramos este proceso iniciando con el peso molecular del compuesto A, arribaríamos a una ecuación idéntica:

$$\text{Peso molecular de A} = \frac{M_A}{1\ \text{g/mol}}$$

Concluimos que la masa molar de A, sea A un elemento o un compuesto, es igual al peso atómico o molecular de A, que es un número adimensional, multiplicado por la unidad 1 g/mol.

$$M_A = \text{Peso atómico o molecular de A (1 g/mol)}$$

La conclusión de este manejo algebraico del concepto de peso atómico es la siguiente:

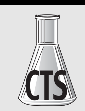
> El peso atómico relativo al carbono-12, es una magnitud sin dimensiones, que coincide en valor numérico con la masa de un mol de átomos. O, dicho a la inversa, la masa molar de un elemento es precisamente igual al peso atómico, al cual añadimos las unidades de g/mol.

Resumimos:

> - El peso atómico relativo es un cociente sin unidades, en el que se compara la masa (o el peso) de un átomo dado con la doceava parte de la masa (o el peso) de un átomo de carbono-12.
> - Masa molar es la masa de un mol de entidades elementales. Sus unidades son gramos/mol.
> - Ambas cantidades, aunque muestran el mismo valor numérico, tienen diferentes unidades.

Todo este tema partió históricamente de una primera definición de mol, expresada por Wilhelm Ostwald en el año de 1900, que indicaba que el “peso molecular de una sustancia expresado en gramos se debe llamar a partir de ahora *mol*”. Lo anterior implica dar al mol una identificación con la magnitud *masa*, cuestión que quedó corregida con la creación de la magnitud *cantidad de sustancia*, en 1961.

El desarrollo anterior demuestra la relativa validez de la definición inicial de mol de Ostwald, pues colocando la unidad g/mol al peso molecular se obtiene la masa de un mol de sustancia. Hay, sin embargo, que reconocer que colocar la unidad g/mol al peso molecu-



CTS Tecnológico:

Espectrómetro de masas

Los valores de la masa de los diferentes isótopos se pueden obtener con un aparato que se llama espectrómetro de masas.

En un espectrómetro de masas hay dos regiones. En una de ellas se coloca un par de placas metálicas cargadas, las cuales producirán un campo eléctrico. Además se produce en la misma región un campo magnético, perpendicular al campo eléctrico (ver la región marcada con la letra A en la figura 5.9).

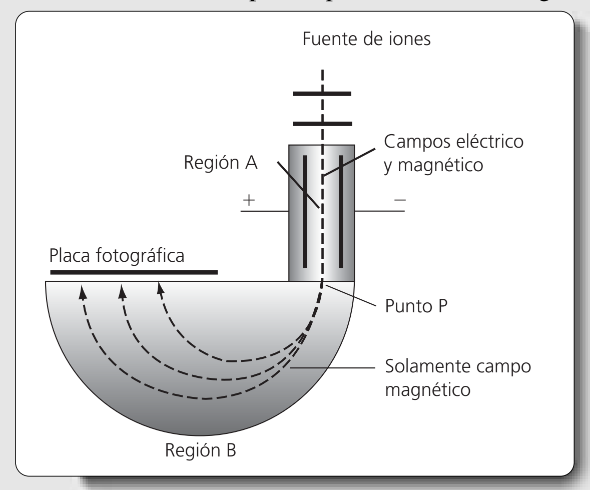


Figura 5.9
Diagrama de un espectrómetro de masas.

Cuando un haz de partículas cargadas pasa por la región A, los campos eléctrico y magnético desvían a los iones de su camino en direcciones y con velocidades distintas. Sólo aquéllos iones con la misma velocidad podrán pasar por el orificio (marcado como punto P en la figura). La región A se conoce como el selector de velocidades, porque permite seleccionar del haz de iones original, a aquellos iones que tienen iguales velocidades.

En la otra región sólo hay un campo magnético, que desvía los iones en una trayectoria circular. Debido a que todos los iones que pasaron a la región B tienen la misma velocidad, su radio de curvatura depende únicamente de la relación carga/masa. De esta forma se separan los diferentes isótopos por sus distintas masas, las que se pueden determinar con una precisión extraordinaria.

lar relativo y adimensional de la sustancia *A*, no es lo mismo que “expresar” el peso molecular en gramos, ya que el peso molecular no tiene unidades, se trata de un peso relativo.

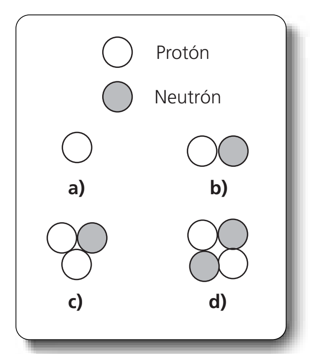


Figura 5.10
Dos isótopos del mismo elemento se presentan porque en el núcleo del átomo aparece un diferente número de neutrones. **a)** Isótopo del hidrógeno-1, con un protón en el núcleo. **b)** Isótopo del hidrógeno-2 con un protón y un neutrón en el núcleo. **c)** Isótopo del helio-3, con dos protones y un neutrón. **d)** Isótopo del helio-4 con dos protones y dos neutrones.

Pesos atómicos e isótopos

No hemos considerado un detalle importante: la existencia de isótopos en las muestras naturales de los elementos a la que nos referimos en el capítulo 3 (ver figura 5.10), cuyas masas pueden determinarse gracias al espectrómetro de masas (ver CTS Tecnológico: Espectrómetro de masas). Por ejemplo, en el numerador de la expresión (5.6): ¿la masa de qué isótopo debemos considerar?

Gracias al espectrómetro de masas, desde 1920 se han podido conocer con suma exactitud las masas de cada uno de los isótopos de los elementos. En la tabla 5.1 incorporamos los datos para las masas de los núclidos estables de los elementos más ligeros, desde $Z = 1$, hidrógeno, hasta $Z = 9$, flúor. Con relación a la abundancia natural de cada isótopo estable, la precisión es variable (ver las notas al final de la tabla, así como el Apéndice 2), excepto en los casos en que el elemento sólo tiene un isótopo estable.

Es conveniente introducir de una vez el hecho de que existen isótopos inestables de estos mismos elementos, los cuales se han podido obtener mediante técnicas especiales y que tienen un tiempo de vida relativamente corto, en comparación con los isótopos estables cuyo tiempo de vida es por lo menos los cuatro mil quinientos millones de años que lleva formada la Tierra. Entre otros, tenemos los siguientes isótopos inestables: ^{3}H, conocido como tritio, y ^{14}C o carbono-14, cuya medición de abundancia nos permite conocer la antigüedad de una muestra que contiene al elemento carbono. Estos isótopos no se consideran para calcular el peso atómico.

Tabla 5.1
Masas relativas al carbono-12 y abundancias relativas naturales de los isótopos estables de los elementos más ligeros.

Isótopo	Masas relativas a 1/12 de ^{12}C	% de abundancia	Notas
^{1}H	1.007825	99.985	G M R
^{2}H	2.0140	0.015	
^{3}He	3.01603	0.00013	G
^{4}He	4.00260	~100	
^{6}Li	6.01512	7.42	G M R
^{7}Li	7.01600	92.58	
^{9}Be	9.01218	100	
^{10}B	10.0129	19.78	M R
^{11}B	11.00931	80.22	
^{12}C	12.00000	98.89	R
^{13}C	13.00335	1.11	
^{14}N	14.00307	99.63	
^{15}N	15.00011	0.37	
^{16}O	15.99491	99.759	G R
^{17}O	16.99912	0.037	
^{18}O	17.99911	0.204	
^{19}F	18.99840	100	

Notas

G. Se conocen especímenes geológicos excepcionales en los cuales el elemento tiene una abundancia isotópica fuera de la descrita.

M. Pueden encontrarse abundancias isotópicas modificadas en muestras comerciales del elemento, porque ha sido sujeto a separaciones isotópicas no reveladas o inadvertidas.

R. Existe variabilidad en las abundancias isotópicas del material terrestre ordinario que contiene este elemento. Por ello se expresan dichas abundancias con un número reducido de cifras significativas.

Tomemos el ejemplo del oxígeno para decidir cuál es la masa relativa que debemos colocar en la ecuación (5.6). Pensemos en una muestra de 100,000 átomos con la abundancia relativa de la tabla, es decir, en la que existan:

- 99,759 átomos de ^{16}O
- 37 átomos de ^{17}O
- 204 átomos de ^{18}O

El peso atómico promedio de esta muestra de 100,000 átomos de oxígeno, con relación a 1/12 del ^{12}C se calcularía como:

$$W_O = \frac{99759(15.99491) + 37\,(16.99912) + 204(17.99911)}{100000} \tag{5.8}$$

O sea, hay que obtener el peso promedio como la suma del peso de cada isótopo ponderado por la abundancia relativa (expresada como una fracción de la unidad).

$$W_O = (0.99759)15.999491 + (0.00037)16.99912 + (0.00204)17.99911 = 15.9986 \tag{5.9}$$

De esta manera, la definición actual de **peso atómico** de cualquier elemento, o sea, el peso atómico promedio relativo al ^{12}C, corresponde a la ecuación:

$$W_A = \text{Peso atómico del elemento A} = \sum_{i=\text{isótopos}} f_i W_i \tag{5.10}$$

Donde f_i es la fracción de cada uno de los isótopos presentes en una muestra natural y los W_i son los pesos atómicos relativos al carbono-12 de cada isótopo estable del elemento.

De nuevo al concepto de masa molar

Hasta ahora, hemos entendido la manera como se calculan los pesos atómicos relativos de los elementos y que la masa molar de átomos de un elemento es numéricamente igual al peso atómico, pero con unidades de **gramos/mol**. Es bueno saber que los datos de los pesos atómicos calculados de esta manera se encuentran en cada casilla de la tabla periódica (ver figura 5.11).

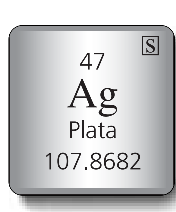
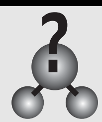


Figura 5.11
Casilla de la plata en la tabla periódica. En cada casilla de la tabla periódica aparece el peso atómico relativo, en este caso el del átomo promedio de la plata con respecto a la duodécima parte del de ^{12}C. El de la plata es 107.868.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Cálculo de un peso atómico y de una masa molar

El peso atómico de la plata, y por ende su masa molar, puede obtenerse a partir de las abundancias naturales y los pesos relativos de sus isótopos. Encuentra su valor a partir de los siguientes datos para los dos isótopos estables de este elemento:

Tabla 5.2
Abundancia y pesos atómicos relativos de los dos isótopos naturales de la plata.

Isótopos	Abundancia relativa	Pesos relativos
^{107}Ag	51.82%	106.90509
^{109}Ag	48.18%	108.9049

Mediante (5.10), calculamos el peso atómico de la plata:

$$W_{Ag} = 0.5182(106.90509) + 0.4818(108.9049) = 107.868$$

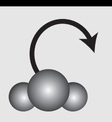
que es precisamente el dato que aparece en la casilla de la plata en la tabla periódica (ver figura 5.11). La masa molar de la plata es entonces $M_{Ag} = 107.868$ g/mol:

Es importante señalar que ningún átomo de plata pesa 107.868 veces lo que la doceava parte de un átomo de ^{12}C. Sólo existen los átomos de plata con pesos relativos de 106.90509 y de 108.9049. Sin embargo, el valor obtenido para la masa molar de la plata es, precisamente, la masa de un mol de una muestra natural de átomos de plata. Esa es la ventaja de haber definido el peso atómico contemplando la abundancia de cada isótopo.

Tenemos la respuesta para aquel químico que deseaba medio mol de plata: todo lo que tiene que hacer es pesar 53.934 g de una muestra natural de plata (la mitad de la masa molar de 107.868 gramos).

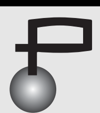
Resumiendo:

En la tabla periódica de los elementos, la casilla de cada uno contiene el dato de su peso atómico, el cual coincide numéricamente con el de su masa molar: la cantidad de gramos que hay que pesar para tener un mol de átomos de ese elemento, que considera de una vez que las muestras de dicho elemento están constituidas como mezclas de los isótopos estables del mismo.



TE TOCA A TI:
Peso atómico del boro

A partir de los datos de la tabla 5.2 , calcula el peso atómico del boro. Compáralo con el dato que viene en su casilla de la tabla periódica.



DEL PASADO:
La historia de las escalas de los pesos atómicos

Debido a la variabilidad de las proporciones de hidrógeno y deuterio en la naturaleza, a inicios del siglo XX se abandonó al hidrógeno como la base de los pesos atómicos relativos. Entonces, los químicos empezaron a emplear como base a 1/16 del peso de un átomo del isótopo ^{16}O, mientras que los físicos escogieron a 1/16 del peso de un átomo promedio de oxígeno. La tabla 5.3 presenta algunos datos de los pesos atómicos de los isótopos del oxígeno, según la unidad patrón de medida ha ido cambiando:

Tabla 5.3
Isótopos del oxígeno. Abundancia y pesos relativos en las dos escalas previas y en la actual del Sistema Internacional.

Isótopo	Peso relativo (escala físicos)	Peso relativo (escala químicos)	Peso relativo (escala SI)
^{16}O	16.0000000	15.995540	15.99491
^{17}O	17.0045293	16.999789	16.99912
^{18}O	18.004840	17.999821	17.99911
Oxígeno	16.0044615	16.0000000	15.99856

Notas

- En la escala de los físicos se escogió como base al ^{16}O.
- En la escala química se buscaba que el peso atómico del oxígeno fuera exactamente 16.
- La base de la escala actual es el ^{12}C, por lo que ningún dato en la columna correspondiente vale 16.

Masa molar de una fórmula

Ahora veamos cómo obtener la **masa molar de un compuesto** formado por entidades elementales llamadas "fórmulas", sean moleculares o no, y donde están presentes átomos de varios elementos.

La masa molar en este caso se obtiene al sumar las masas molares de los átomos que constituyen la molécula o fórmula, sin olvidar que los subíndices de los símbolos elementales hablan del número de átomos de ese elemento presentes en la fórmula.

Por ejemplo, para un mol de agua, H_2O, existe un mol de átomos de oxígeno y dos moles de átomos de hidrógeno. Así, la masa molar se calcula al sumar la masa de un mol de oxígenos (aproximadamente 16 g) y de dos moles de hidrógenos (aproximadamente 2 g).

$$M_{H_2O} = \left(\frac{[(1)16 + (2)1]\text{g de agua}}{1 \text{ mol de moléculas de agua}} \right) = 18 \text{ g/mol}$$

Es importante hacer énfasis en que un dato de masa molar puede ser ambiguo si no se especifica claramente el tipo de entidades elementales de las que se habla y, por tanto, el tipo de sustancia que se tiene.

Por ejemplo, reiteramos que el término "un mol de oxígeno" puede ser equívoco, pues no sabemos si se trata de:

- Un mol de átomos de oxígeno M = 16 g/mol
- Un mol de moléculas de O_2 M = 32 g/mol
- Un mol de moléculas de O_3 (ozono) M = 48 g/mol

Lo que resulta más conveniente es indicar la fórmula química de las entidades elementales de las que se tiene un mol de sustancia:

- Un mol de O_2
- Un mol de NaCl
- Un mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- Un mol de C_2H_2

Así, en adelante emplearemos las fórmulas como expresión clara de las entidades elementales a las que se refiere la magnitud "cantidad de sustancia".

Conviene percatarse de que las masas molares de los elementos o compuestos son también razones unitarias, en las que numerador y denominador son equivalentes:

$$M_{\text{Na}} = \left(\frac{23\ g\ \text{Na}}{1\ \text{mol de átomos de Na}} \right)$$

Estas razones unitarias nos permiten convertir cantidad de sustancia (en moles), n, a masa de sustancia (en gramos), m:

$$n \overset{M}{\Rightarrow} m$$

Podemos expresar lo anterior en una fórmula:

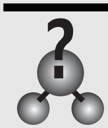
$$m = nM \tag{5.11}$$

Si se desea la transformación inversa, hay que utilizar la masa molar invertida. O sea que para transformar masa, en gramos, a cantidad de sustancia, en moles,

$$m \overset{1/M}{\Rightarrow} n$$

procedemos así:

$$n = m(1/M) \tag{5.12}$$



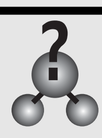
¿CÓMO SE RESUELVE?:

Cantidad de sustancia en cierta masa

Se tienen 3.02 g de carbono-12. ¿Cuál es la cantidad de sustancia en esta muestra?

La incógnita es la cantidad de sustancia de carbono-12, n_C, sus unidades son "mol ^{12}C". El dato es 3.02 g de carbono-12. Procedemos a establecer la igualdad y a colocar apropiadamente la razón unitaria para llevar a cabo la transformación de unidades del dato a unidades de la incógnita (o aplicamos directamente la ecuación 5.12).

$$n_C \text{ mol } ^{12}\text{C} = 3.02 \text{ g } ^{12}\text{C} \left(\frac{1 \text{ mol } ^{12}\text{C}}{12\text{g } ^{12}\text{C}} \right) = 0.252 \text{ mol } ^{12}\text{C}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Número de moléculas en cierta masa

Indica las moléculas de agua, que hay en una muestra con 10 g de agua.

Las unidades de la incógnita son moléculas de agua, y las del dato son gramos de agua.

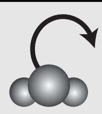
El esquema de solución es el siguiente, hay que ir primero de una masa (en gramos) a la cantidad de sustancia (en moles) y, en un segundo paso, de ésta al número de moléculas:

$$m \xrightarrow{1/M} n \xrightarrow{N_0} N$$

La primera razón unitaria que se usa es la masa molar del agua, que permite transformar masa en cantidad de sustancia, pero para ello habrá que usar su forma invertida (1 mol de agua/18 g de agua), para que los gramos del dato se cancelen. A continuación, para eliminar cantidad de sustancia (moles de agua) y transformarla a número de moléculas de agua, se usa la razón N_0 de Avogadro:

$$N = 10 \text{ g } H_2O \left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O}\right) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O}\right)$$

$$N = 3.35 \times 10^{23} \text{ moléculas de } H_2O$$



TE TOCA A TI:

Número de entidades, cantidad de sustancia, masa

1. Calcula el número de fórmulas NaCl en 3.54 moles de NaCl.
2. Calcula la cantidad de sustancia de S_8 en una muestra con 2.43×10^{24} moléculas de S_8.
3. Calcula la masa de una muestra de benceno, C_6H_6, que contiene 3.8×10^{23} moléculas de C_6H_6.
4. Calcula la cantidad de sustancia de NO en el aire de una habitación que contiene 3.3×10^{-5} g NO.



DESCÚBRELO TÚ:

El número de Avogadro

Colaboración de Rosa María González Muradás.

¿Cuántas partículas hay en un mol?

Nombrada en honor al científico italiano con ese nombre, la constante de Avogadro se representa por N_0. Llevemos a cabo su determinación aproximada.

Material

- Pipeta Pasteur con bulbo (o un gotero)
- Probeta de 10 mL
- Tubo de ensayo
- Vidrio de reloj de 50 mm de diámetro
- Regla
- 10 mL de ácido esteárico disuelto en hexano (concentración 1.3×10^{-3} g/mL)

Procedimiento

1. Enjuaga perfectamente el material de vidrio con agua destilada.
2. Vierte en el tubo de ensayo 2 mL de la disolución de ácido esteárico.
3. Usa la pipeta Pasteur para agregar en la probeta el ácido esteárico, gota a gota hasta completar 1 mL. Anota el número de gotas. Repite el procedimiento dos veces más y calcula el promedio de gotas en un mililitro.
4. Agrega agua destilada en el vidrio de reloj, aproximadamente la mitad del volumen total del vidrio, y mide el diámetro del volumen de agua agregado.
5. Con la misma pipeta Pasteur, agrega en el centro de la superficie del agua, gota a gota, el ácido esteárico, esperando a que cada gota se distribuya



Figura 5.12
Advierte cuando se llega a cubrir toda la superficie del agua con la monocapa de ácido esteárico. Entonces deja de agregar gotas.

por completo sobre la superficie del agua antes de agregar la siguiente (pretendemos formar una monocapa de moléculas). Añade el número de gotas necesarias para cubrir toda la superficie del agua, cuando la monocapa se ha formado, se ve la aparición de un lente claro. Anota el número de gotas que utilizaste.

6. Lava el vidrio de reloj y repite los pasos 4 y 5 dos veces.

Cálculos
Recuerda que la constante de Avogadro es el número de entidades elementales en un mol. Necesitas calcular el número de moléculas de ácido esteárico (N_M) y el número de moles del mismo ácido esteárico (n) de la monocapa que formaste en el experimento.

La incógnita es:

$$N_0 = \text{número de moléculas en un mol}$$

Ésta se calcula como:

$$N_0 = \frac{\text{número de moléculas en la muestra}}{\text{número de moles en la muestra}} = \frac{N_M}{n}$$

Para obtener n en la monocapa se necesita conocer:

- Área de la monocapa, que es igual a $(\pi d^2)/4$. En el experimento que hiciste, d = _______ Por tanto, el área es igual a:_________
- Área de una molécula, supón que es igual a 2.1×10^{-15} cm^2.

Con estos datos calcula n.

Para obtener N_M se necesita:

- La concentración de ácido esteárico: 1.3×10^{-3} g/mL
- La masa molar del ácido esteárico: 284 g/mol
- Número de gotas en un mililitro __________.
- Número de gotas en la monocapa _________.

Con estos datos calcula N_M.

¿Cuántas partículas hay en un mol?



EN LA RED:
Número de Avogadro

Apunta a la siguiente dirección electrónica:

http://www.carlton.paschools.pa.sk.ca/chemical/molemass/

Allí encontrarás información sobre masas molares, pesos atómicos, la hipótesis y el número de Avogadro. Busca allí los aspectos históricos de la determinación de N_0 y escribe un pequeño ensayo de una cuartilla.

REACCIÓN QUÍMICA

Esta sección se hizo con la colaboración de Gisela Hernández Millán.

Cuando miramos a nuestro alrededor, observamos un gran número de materiales diferentes: cosméticos, jabones, tintes, telas sintéticas, plásticos, cerámicas, pinturas, aditivos para alimentos, insecticidas, fertilizantes, desinfectantes, disolventes, medicamentos, pegamentos y muchas cosas más. Para obtener la gran mayoría de estos productos, han sido necesarios un sinnúmero de procesos que involucran transformaciones de unas sustancias en otras, esto es, de **reacciones químicas**. (Ver figura 5.13).



Figura 5.13
A tu alrededor existen innumerables productos, obtenidos mediante reacciones químicas.

Las reacciones químicas suceden espontáneamente en el mundo que nos rodea; ejemplos son las que ocurren al encender un cerillo, al oxidarse un metal, al revelar un rollo fotográfico, al procesar los alimentos, cuando en la atmósfera se combinan los óxidos del nitrógeno o del azufre con el agua, cuando sobre las fachadas de los edificios cae la lluvia ácida, etcétera. Pero ¿qué es una reacción química? (Ver figura 5.14)

> Por ahora introduciremos una definición observacional: ocurre una reacción química cuando unas sustancias iniciales (reactivos) se transforman en otras (productos) que tienen diferentes propiedades físicas y químicas.

Ley de conservación de la materia

> En toda reacción química, la masa total presente antes y después del cambio es la misma.

Esto parece contradecir algunas observaciones que realizamos de manera cotidiana. Por ejemplo, al encender una vela observamos que la cantidad de cera disminuye poco a poco, hasta que desaparece completamente. Parece que ahí se han llevado a cabo una serie de reacciones químicas. ¿Qué ha sucedido con la masa de la vela? ¿Ha disminuido o sólo se ha transformado en sustancias volátiles que logran desprenderse como humo?

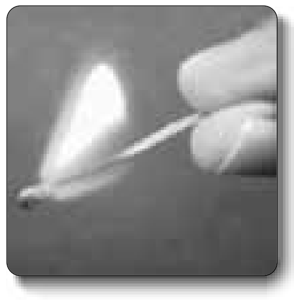


Figura 5.14
Encender un cerillo implica un buen número de reacciones químicas.

Si dejamos a la intemperie una lámina de hierro, al cabo de mucho tiempo se observa que se ha transformado y tiene un polvo café-rojizo encima. ¿Se destruyó la lámina o simplemente reaccionó con el oxígeno del aire para convertirse en óxido de hierro?

Si las reacciones que se acaban de describir se realizan en un sistema cerrado —sin permitir el intercambio de energía ni de materia con los alrededores— el sistema pesaría lo mismo antes y después de la reacción. Antoine Laurent Lavoisier realizó un sinnúmero de reacciones químicas en un sistema cerrado, pesando muy cuidadosamente antes y después de la reacción, comprobando que en una reacción química la masa se conserva.

> LEY DE CONSERVACIÓN DE LA MASA: En una reacción química la masa se conserva.
> Antoine Laurent Lavoisier

Si se piensa en una reacción química como un reacomodo de átomos a nivel molecular, es fácil entender la ley de conservación de la materia, pues las partículas individuales no se transforman unas en otras, sino que sólo cambia la forma en la que están asociadas (ver figura 5.15).

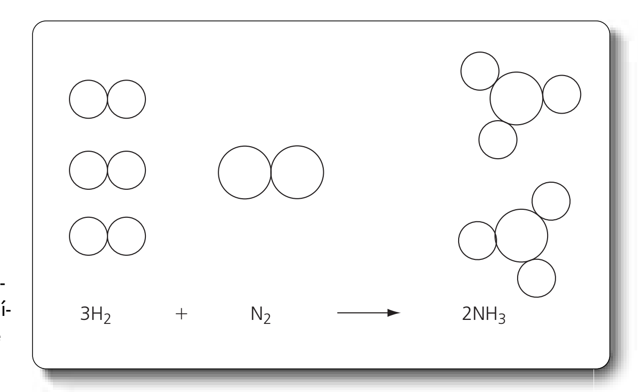


Figura 5.15
En este diagrama se puede observar que en una reacción química, no cambia el número de átomos que participan.

Ecuaciones químicas

Una reacción química real se representa por medio de una **ecuación química**. También utilizamos ecuaciones químicas para hablar de reacciones hipotéticas, aunque nunca se lleven a cabo. Pero esto lo abordaremos un poco más adelante.

Por el momento veamos el significado de una ecuación química como representación de un proceso real en que ocurre un cambio químico, es decir, uno en que aparecen nuevas sustancias con diferentes propiedades físicas y químicas a las de los reactivos. Una ecuación química nos da mucha información acerca de una reacción, aunque solamente sea una representación de la misma, es decir, un modelo de lo que en realidad está pasando.

Pensemos en el proceso de la figura 5.16, en la que se calcina la piedra caliza (esencialmente carbonato de calcio) para dar la llamada “cal viva” (óxido de calcio) y gas carbónico (dióxido de carbono).

Como la piedra caliza y la cal viva son sólidos blancos, sólo alcanzamos a percibir la salida del dióxido de carbono por la pérdida de peso del producto sólido frente a la del reactivo o mediante algunos otros métodos químicos de detección.

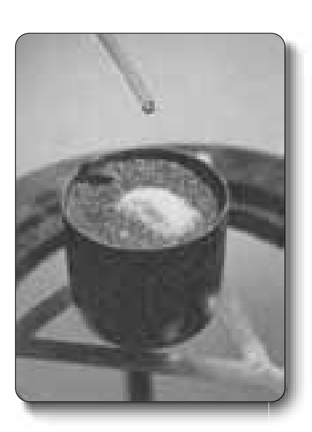


Figura 5.16
Éste es el proceso real de calcinación del carbonato de calcio. Se trata del calentamiento con mechero del polvo blanco de la figura, que está sobre una cama de arena. Una calcinación es una reacción inducida por el calor, en la que el peso del producto es menor que el del reactivo.
La foto ayuda poco a apreciar la ocurrencia de una verdadera reacción química, pero una balanza nos la puede confirmar.

La palabra “calcinar”, actualmente empleada para designar un proceso exhaustivo de aplicación de calor a alguna sustancia mineral para desprender sustancias volátiles, tiene su origen en una de las reacciones químicas más antiguas realizadas por la humanidad: la transformación de un recurso natural, la piedra caliza (que en latín se llama *calx*, de donde viene la palabra “calcio”) mediante calor, para obtener cal viva u óxido de calcio, utilizado como material de construcción desde la antigüedad hasta nuestros días.

La química ha desarrollado todo un lenguaje de representación de este proceso real. Utiliza para ello las fórmulas químicas de las sustancias puras (como si lo fueran realmente), símbolos como la adición (+), a efecto de expresar la participación de varias sustancias, o la ocurrencia de reacción con una flecha (⇒). La tabla 5.4 agrega algunos de los símbolos más empleados.

Tabla 5.4
Símbolos usados en una ecuación química.

Símbolo	Significado
+	Se usa entre dos fórmulas para indicar la presencia de varios reactivos o de varios productos.
⇒	Se llama "flecha de reacción" y separa los reactivos de los productos. Indica que la combinación de los reactivos *"produce"*...
⇔	La doble flecha indica que la reacción puede ocurrir en ambas direcciones.
⇓	La flecha hacia abajo indica la formación de un precipitado que cae por gravedad al fondo del vaso de reacción.
⇑	La flecha hacia arriba indica que se desprende un gas, es equivalente a usar (g).
(s)	La letra (s) se utiliza para indicar que la sustancia se encuentra en estado sólido.
(l)	La letra (l) indica que la sustancia se encuentra en estado líquido.
(g)	La letra (g) indica que la sustancia se encuentra en estado gaseoso.
(ac)	Las letras (ac) indican que la sustancia se encuentra en disolución acuosa
$\overset{\Delta}{\Rightarrow}$ $\overset{\text{calor}}{\Longrightarrow}$	La flecha con una delta o la palabra calor encima indica que la reacción requiere energía térmica para llevarse a cabo.
$\overset{H_2SO_4}{\Rightarrow}$	La flecha con la fórmula de alguna sustancia en la parte superior indica que se requiere de la misma para que la reacción se lleve a cabo.

Analicemos la siguiente ecuación, que se propone representar al proceso de calcinación de la figura 5.16:

$$CaCO_3(s) \overset{\text{calor}}{\Rightarrow} CaO(s) + CO_2(g)\Uparrow$$

Estas letras con números y símbolos constituyen una ecuación, la que pretende expresar toda la riqueza del proceso real de calcinación: el carbonato de calcio, sólido, en presencia de calor, se descompone en óxido de calcio, también sólido, y dióxido de carbono, gaseoso.

Pero hay algo más que eso en la ecuación química escrita. Si pensamos en cada fórmula como un agregado de átomos, notamos que del lado izquierdo existe un átomo de calcio, uno de carbono y tres de oxígeno, agrupados en un solo compuesto. Del lado derecho contamos con la misma cantidad de átomos de cada elemento (el número total de átomos se ha conservado), pero ahora éstos se han agrupado en dos compuestos diferentes: uno que sólo tiene uno de calcio y uno de oxígeno, y el otro con un átomo de carbono por cada dos de oxígeno.

Así, una ecuación química contiene algo más que la descripción de los compuestos participantes, habla también de la proporción de cada elemento presente en ellos y muestra la conservación de la materia, a través de la igualdad en el número de átomos a ambos lados de la flecha (de ahí el nombre de "ecuación").

Podemos ver más allá de fórmulas individuales en una ecuación química. La ecuación escrita también puede leerse de la siguiente manera: "1 mol de carbonato de calcio se descompone con el calor para producir 1 mol de óxido de calcio y 1 mol de dióxido de carbono". Así, la ecuación expresa la manera en que se reordena el mol de átomos de calcio, el mol de átomos de carbono y los tres moles de átomos de oxígeno presentes en el carbonato de calcio una vez realizado el calentamiento.

Así, una ecuación química nos informa acerca de las proporciones en las que cierta cantidad de sustancia en los reactivos se combina para formar otras cantidades de sustancia de productos. Con lo adelantado en la sección anterior, la ecuación química nos conduce también a las masas de reactivos y productos presentes. Para ello es necesario leer la ecuación de la siguiente manera: "una unidad de cantidad de sustancia de carbonato de calcio produce una unidad de cantidad de sustancia de óxido de calcio y una unidad de cantidad de sustancia de dióxido de carbono". Con ayuda de la tabla periódica procedemos a calcular las tres masas molares:

$$M_{CaCO_3} = M_{Ca} + M_C + 3M_O = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g/mol}$$
$$M_{CaO} = M_{Ca} + M_O = 40 + 16 = 56 \text{ g/mol}$$
$$M_{CO_2} = M_C + 2M_O = 12 + 2(16) = 44 \text{ g/mol}$$

De esta manera, la ecuación nos dice también que 100 gramos de carbonato de calcio se descomponen para producir 56 gramos de óxido de calcio y 44 g de dióxido de carbono. Resulta evidente ahora la ley de conservación de la masa en la reacción de descomposición.

Todas estas lecturas son deducibles de una ecuación química. Hay mucha información en una ecuación química, como ves.

Manifestaciones de qué ocurre en una reacción química

Cuando ocurre una reacción química, se observan alguno o algunos de los siguientes cambios:

Cambio de color

Cuando se deja a la intemperie algún utensilio de plata, al cabo de algún tiempo hay un cambio de coloración: el brillo característico de la plata se transforma en una coloración parda. Esto se debe a que ha ocurrido una reacción entre el metal y los óxidos de azufre que se encuentran en el ambiente.

Al cocinar un pastel, hay un cambio de coloración debido a las reacciones que ocurren en los ingredientes al ser horneados.

Los metales que se dejan expuestos a la intemperie, sufren un cambio de coloración al formarse en su superficie un óxido, producto de la reacción entre el metal y el oxígeno del aire.

Cuando se agrega limón al té negro, hay un cambio de coloración debido a una reacción entre el ácido cítrico del limón y las sustancias contenidas en el té.

Cambio de energía

Un cambio de energía puede ser percibido al quemar un pedazo de madera. Esta reacción es exotérmica, esto es, desprende energía en forma de calor al llevarse a cabo. También existen las reacciones endotérmicas, como la de calcinación del carbonato de calcio, que son las que requieren calor para suceder, esto es, el proceso de la reacción toma calor de sus alrededores o se le suministra éste artificialmente.

En el laboratorio nos dicen "nunca des de beber agua a un ácido", la reacción es altamente exotérmica, así que el agua hierve instantáneamente al caer encima del ácido y el fenómeno produce que la disolución ácida nos salpique. ¡Cuidado, no te vayas a quemar!



Figura 5.17
Extintor a base de CO_2.

Desprendimiento de un gas

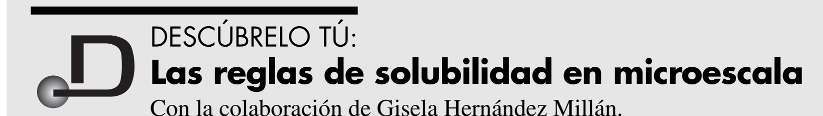
Seguramente habrás observado el olor que se desprende de un huevo cuando está descompuesto. Esto se debe al desprendimiento de sustancias que contienen azufre.

Otro ejemplo de reacción donde se observa desprendimiento de un gas es la que ocurre en algunos extintores de incendios que se emplean cuando el agua no debe ser utilizada, debido a la naturaleza del incendio. Una de las sustancias adicionadas es el bicarbonato de sodio sólido que, cuando se expone al calor, da lugar al desprendimiento del gas CO_2, el cual impide que el oxígeno siga reaccionando con el combustible para continuar el incendio. (Ver figura 5.17).

Al agregar un Alka Seltzer a un vaso con agua, también se observa el desprendimiento de un gas, el cual es producido por una reacción química.

Formación de un precipitado

Cuando se mezclan dos soluciones y se observa la formación de un sólido, es una evidencia de que ha ocurrido una reacción química. Al sólido así formado se le llama "precipitado".



DESCÚBRELO TÚ:

Las reglas de solubilidad en microescala

Con la colaboración de Gisela Hernández Millán.

¿Cuáles sales son solubles y cuáles insolubles?

En la química inorgánica y en el análisis inorgánico, tanto cualitativo como cuantitativo, es de mucha utilidad saber qué sales son solubles en agua y cuáles no. Existen unas reglas, conocidas como las reglas empíricas de solubilidad, que sistematizan la información acerca de una gran cantidad de sales, en función de los cationes y los aniones que las conforman.

A continuación vas a realizar una serie de sencillos experimentos que te permitirán enunciar algunas de las reglas empíricas de solubilidad, basado en tu propia experiencia. Se te proporcionarán disoluciones de dieciséis sales solubles. Diez de ellas llevan solamente la identificación del catión que contienen y seis de ellas, la de su anión.

Material

- Disoluciones de los siguientes cationes: Na^+, K^+, NH_4^+, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, en frascos con gotero.
- Disoluciones de los siguientes aniones: NO_3^-, Cl^-, I^-, OH^-, S^{2-}, CO_3^{2-}, en frascos con gotero.
- Un acetato para fotocopiadora.
- Un plumón para escribir sobre el acetato.

Procedimiento

Copia este cuadro en un acetato para fotocopiadora. Agrega a cada una de las casillas una gota del anión y una gota del catión. Observa si se forma o no precipitado. Si se forma, anota el nombre y la fórmula que tu crees que tiene el compuesto.

	Na^+	K^+	NH_4^+	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}
NO_3^-										
Cl^-										
I^-										
OH^-										
S^{2-}										
CO_3^{2-}										

Intenta generalizar tus observaciones mediante enunciados del tipo:
"Todas las sales de *X* catión son solubles".
"Todas las sales de *X* anión son solubles".
"Las sales de *X* anión son solubles para los cationes *Y* y *Z* e insolubles para los demás".
"Las sales de *X* anión son solubles para todos los cationes excepto_________".

Hemos colocado en el Apéndice 3 del libro un resumen de las reglas de solubilidad que se obtienen en ejercicios como el de este DESCÚBRELO TÚ.

Balanceo de ecuaciones

Una ecuación química proporciona información cuantitativa cuando está balanceada, esto es, cuando en el lado derecho de la ecuación existe el mismo número de átomos de cada elemento que en el lado izquierdo, lo cual es consistente con la ley de conservación de la masa.

En algunas ocasiones, al escribir las fórmulas para los productos y reactivos la ecuación queda balanceada. Un ejemplo es el de la descomposición térmica de la piedra caliza, como ya vimos:

Veamos ahora la reacción del sodio con el cloro para producir cloruro de sodio, representada por la siguiente reacción:

$$Na(s) + Cl_2(g) \Rightarrow NaCl(s)$$

Esta reacción no está balanceada, debido a que del lado izquierdo de la misma hay un átomo de sodio y dos de cloro mientras que del lado derecho existen un átomo de sodio y únicamente uno de cloro. Escrita de esta forma no se trata de una ecuación, pues no obedece la ley de conservación de la masa. Para remediar el asunto, la ecuación se escribe antecediendo algunas fórmulas por coeficientes que logren un "balance" en el número de átomos de cada lado de la ecuación. En este caso es evidente que basta incorporar un coeficiente dos al sodio y otro dos al cloruro de sodio:

$2\ Na(s)$	+	$Cl_2(g)$	$\Rightarrow$	$2\ NaCl(s)$
sodio		cloro		cloruro de sodio

Necesitamos *dos* moles de átomos de sodio metálico para reaccionar con un mol de moléculas de cloro para obtener dos moles de fórmulas de cloruro de sodio.

Para balancear una ecuación química se puede seguir una serie de reglas muy generales, las cuales se listan a continuación con el ejemplo de una reacción común en el reino vegetal, la transformación de dióxido de carbono y agua para obtener glucosa más oxígeno:

1. Escribir correctamente las fórmulas tanto de reactivos como de productos incluyendo el estado de agregación en el que se encuentran

$$CO_2(g) + H_2O\ (l) \Rightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + O_2(g)$$

2. Contar los átomos de cada elemento presentes en cada lado de la flecha de reacción

$CO_2(g) + H_2O(l)$	$\Rightarrow$	$C_6H_{12}O_6(ac) + O_2(g)$
1 átomo de carbono		6 átomos de carbono
2 átomos de hidrógeno		12 átomos de hidrógeno
3 átomos de oxígeno		8 átomos de oxígeno

3. Tratar de balancear el átomo o ion más abundante, pero que se encuentre sólo en un reactivo y un producto, encontrando además el mínimo común múltiplo entre los coeficientes obtenidos.

   Probemos con el hidrógeno. Si escribimos un 6 como coeficiente del agua, el hidrógeno queda balanceado, con doce átomos a cada lado.

$$CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \Rightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + O_2(g)$$

4. Repetir el paso anterior con cada uno de los siguientes átomos.

   Para balancear el carbón, basta añadir un 6 como coeficiente del dióxido de carbono.

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \Rightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + O_2(g)$$

   Finalmente, el oxígeno se balancea agregando un 6 a la molécula de oxígeno.

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \Rightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g)$$

5. Revisar al final que todos los átomos estén balanceados, es decir que exista el mismo número de ellos de cada lado.

$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$	$\Rightarrow$	$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g)$
6 átomos de carbono		6 átomos de carbono
12 átomos de hidrógeno		12 átomos de hidrógeno
18 átomos de oxígeno		18 átomos de oxígeno

Tipos de reacciones

Existen diversos tipos de reacciones químicas. Las reacciones que ocurren cuando se quema un papel son muy distintas a las que suceden al limpiar plata con un líquido especial para que recupere su brillantez; la oxidación de un metal por efecto de agua salada es diferente a las reacciones que ocurren en un acumulador; en fin, hacia donde miremos vemos reacciones químicas, todas con ciertas características que nos sugieren la posibilidad de clasificarlas.

Reacciones de síntesis

Cuando dos o más sustancias se combinan para formar un solo compuesto, se dice que tiene lugar una reacción de síntesis.

Dentro de las reacciones de síntesis o de "simple combinación" tenemos por ejemplo la oxidación del hierro, que involucra dos elementos que reaccionan para formar un solo compuesto. Su ecuación química sería:

$$4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \Rightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$$

Reacciones de descomposición

La reacción de descomposición se da cuando una sustancia produce dos o más sustancias más simples. Dentro de esta clasificación encontramos la descomposición de una sustancia en sus elementos, como la electrólisis del agua:

$$2\ H_2O\ (l) \Rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

Los ácidos, formados por la unión de un óxido de no-metal y agua reaccionan y al calentarlos se separan en sus compuestos de origen:

$$H_2SO_3(ac) \Rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$$

El hidróxido de calcio se descompone por calentamiento en cal viva (óxido de calcio) y agua:

$$Ca(OH)_2\,(s) \Rightarrow CaO(s) + H_2O(g)$$

Otro ejemplo de una reacción de descomposición es el calentamiento del clorato de potasio:

$$2\ KClO_3(s) \Rightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

Reacciones de desplazamiento simple

Una reacción en la cual un elemento toma el lugar de otro en un compuesto se llama reacción de desplazamiento simple.

Por ejemplo, al mezclar un ácido fuerte con el zinc se sustituyen por zinc los hidrógenos del ácido, y se libera hidrógeno gaseoso.

$Zn(s)$	+	$2\ HCl(ac)$	$\Rightarrow$	$ZnCl_2(ac)$	+	$H_2(g)$
zinc		cloruro de hidrógeno		cloruro de zinc		hidrógeno

Se puede sustituir un halógeno por otro, como en la siguiente reacción:

$F_2(g)$	+	$2\ NaCl(ac)$	$\Rightarrow$	$Cl_2(g)$	+	$2\ NaF(ac)$
flúor		cloruro de sodio		cloro		fluoruro de sodio

O un metal por otro que se encuentra combinado en una sal:

$Pb(s)$	+	$CuSO_4(ac)$	$\Rightarrow$	$PbSO_4$	+	$Cu(s)$
plomo		sulfato de cobre(II)		sulfato de plomo(II)		cobre

Reacciones de doble desplazamiento

Las reacciones de doble desplazamiento se llevan a cabo por lo general entre dos compuestos iónicos disueltos en agua, donde cada uno de los cationes intercambia posición con el otro. Comúnmente este tipo de reacciones se hacen evidentes por la formación de una sal insoluble o precipitado.

$NaCl(ac)$	+	$AgNO_3(ac)$	$\Rightarrow$	$NaNO_3(ac)$	+	$AgCl(s)\Downarrow$
cloruro de sodio		nitrato de plata		nitrato de sodio		cloruro de plata

Tabla 5.5
Resumen. Diversos tipos de reacciones

Tipo de reacción	Forma general	Explicación
De síntesis	$A + B \Rightarrow AB$	Dos o más sustancias simples se combinan para dar una más compleja.
De descomposición	$AB \Rightarrow A + B$	Una sustancia se descompone en dos o más sus tancias más simples.
De desplazamiento simple	$A + BC \Rightarrow AB + C$	Un elemento reemplaza a otro en un compuesto.
De doble desplazamiento	$AB + CD \Rightarrow AD + BC$	Se lleva a cabo entre dos sustancias iónicas que in tercambian sus iones.

Reacciones de combustión

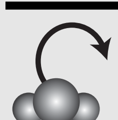
Son las reacciones de combinación con el oxígeno que liberan energía térmica y luminosa. Por ejemplo, algunos metales, como el sodio o el magnesio, reaccionan de esta manera.

$$2\ Mg(s) + O_2(s) \Rightarrow 2\ MgO(s)$$

También ocurre una combustión al quemar una vela y en el motor de los automóviles, al quemarse la gasolina. Estas últimas son reacciones de combustión de hidrocarburos con oxígeno, en la que los productos de la reacción son dióxido de carbono y agua.

Por ejemplo, para la combustión del octano, uno de los principales componentes de la gasolina, la siguiente ecuación representa la reacción si la combustión fuera completa:

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \Rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$$



TE TOCA A TI:
Clasifica las siguientes reacciones

Clasifica a las siguientes reacciones como de síntesis, de descomposición, de desplazamiento simple, de doble desplazamiento o de combustión.

a) $Ni(s) + 2\ F_2(g) \rightarrow NiF_4(l)$

b) $2\ Fe(s) + 3\ H_2O(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 3\ H_2(g)$

c) $2\ H_3BO_3\ (s) \rightarrow B_2O\ (s) + 3\ H_2O(l)$

d) $2\ CH_3OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(g)$

e) $B_2O_3(s) + 6\ HF(ac) \rightarrow BF_3(g) + 3\ H_2O(l)$



DESCÚBRELO TÚ:
Tipos de reacciones

Clasifica a cada una de las siguientes reacciones en alguno de los tipos descritos en la sección anterior

Vas a llevar a cabo cuatro reacciones, cada una de un tipo distinto. Para cada caso, lo que tienes que hacer es:

- Lleva a cabo la reacción según las instrucciones.
- Anota qué cambios observaste que te permitieron estar seguro de que ocurrió una reacción.
- Escribe completa y balanceada la ecuación correspondiente.
- Clasifica a la reacción, para lo cual necesitas explicar, según sea el caso, ¿qué se descompuso en qué?, ¿qué desplazó a qué?, ¿qué se sintetizó a partir de qué?, etcétera.

Reacción 1

Material

- Un trozo de lámina de cobre
- Un trozo de alambre de cobre
- Un matraz Erlenmeyer de 250mL, perfectamente limpio y seco, con un tapón de hule
- Aproximadamente 0.05g de yodo
- Mechero con manguera
- Tripié con tela de asbesto

Procedimiento

Coloca el yodo en el matraz Erlenmeyer.

Pule, lava y seca la lámina de cobre y átala con el alambre de cobre. Introduce la lámina al matraz sujetando el alambre al colocar el tapón, de manera que la lámina quede suspendida.

Calienta el matraz suavemente por dos minutos y deja enfriar durante otros dos minutos.

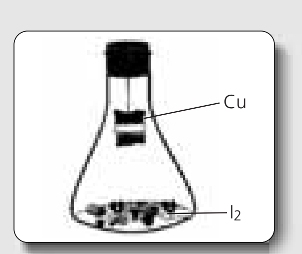


Figura 5.18
Arreglo experimental para la primera reacción.

Observa la lámina y anota los cambios que se aprecien a simple vista.

Escribe, completa y balancea, la ecuación de la reacción que piensas que se ha llevado a cabo.

Clasifica a la reacción y explica.

Nota: En el próximo capítulo realizarás una extensión de este experimento con lo que podrás definir con toda certeza el producto de esta reacción.

Reacción 2

Material

- Aproximadamente 0.5 g $Ni(OH)_2$
- Un vaso de precipitados
- Un vidrio de reloj que cubra el vaso
- Mechero con manguera
- Tripié con tela de asbesto

Procedimiento

Coloca el $Ni(OH)_2$ en el vaso de precipitados y, cubierto con el vidrio de reloj, caliéntalo con el mechero por unos minutos.

Si reconoces a la sustancia que se deposita sobre el vidrio de reloj, lo cual no es muy difícil, podrás plantear la ecuación de la reacción que se lleva a cabo y clasificarla.

Reacción 3

Material

- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 20 mL de agua
- Zn metálico
- un vaso de precipitados
- balanza

Procedimiento

Pesa aproximadamente 0.5 g de zinc. Calcula cuántos moles de átomos de cinc hay en tu muestra.

Calcula cuántos gramos pesa esa misma cantidad de moles de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), pésalos y disuélvelos en 50 mL de agua.

Agrega el Zn(s) a la disolución de $CuSO_4$ y agita ligeramente.

Observa el contenido del vaso y anota todos los cambios que se aprecien a simple vista.

Escribe, completa y balancea la ecuación de la reacción que piensas que se ha llevado a cabo.

Clasifica a la reacción y explica.

Reacción 4

Materiales

- 0.5 g de $Pb(NO_3)_2$
- 0.5 g de KI
- un mortero con pistilo
- un vaso de precipitados

Procedimiento

Coloca los dos sólidos en el mortero y mézclalos perfectamente, triturándolos con el pistilo.

Observa el contenido del mortero y anota todos los cambios que se aprecien a simple vista.

Intenta disolver en agua la mezcla de reacción.

Anota tus observaciones.

Escribe, completa y balancea la ecuación de la reacción que piensas que se ha llevado a cabo.

Clasifica a la reacción y explica.

Otros tipos de reacciones

Hasta aquí hemos utilizado un criterio de clasificación que define solamente cinco tipos de reacciones —de síntesis, de descomposición, de desplazamiento simple, de doble desplazamiento y de combustión.

Sin embargo, es común hablar de reacciones ácido-base, de reacciones de óxido-reducción y de reacciones de complejación, por dar sólo algunos ejemplos. Estos otros tipos de reacciones no son ajenos a los recién definidos, sino una manera distinta de catalogar a las reacciones, y como veremos un poco más adelante, una misma reacción puede ser tanto de síntesis como de oxido-reducción, o bien, de doble desplazamiento y de complejación al mismo tiempo.

Reacciones ácido-base

Desde la antigüedad se clasificó a un tipo de sustancias como ácidos y a otro como bases o álcalis. La palabra ácido viene del latín *acidus*, que significa agrio y era el nombre que se le daba al vinagre. La palabra álcali viene del árabe *al-qaliy* que significa “cenizas de

plantas", ya que calcinando plantas se obtiene como residuo carbonato de potasio, que es una sustancia básica.

Se puede describir cualitativamente a los ácidos diciendo que tienen sabor agrio y que cambian el tornasol de azul a rojo. Reaccionan con algunos metales como el hierro, el magnesio y el zinc, produciendo hidrógeno gaseoso y provocan la descomposición de los carbonatos y bicarbonatos, liberando dióxido de carbono.

Por su parte, las bases o álcalis tienen sabor amargo y cambian el tornasol de rojo a azul. Al contacto con la piel, las bases se sienten jabonosas.

Y tal vez lo más importante, al poner en contacto un ácido con una base, las propiedades características de cada una de ellas se pierden, diciéndose que se *neutralizan*.

Vamos a dedicar todo un capítulo posterior (el capítulo 16) a las reacciones ácido-base, no obstante vamos a utilizar un corto espacio a presentarlas por primera vez aquí.

En la actualidad, la definición más utilizada de ácidos y bases es la que propuso Johannes Brønsted en 1923, que se aplica principalmente a las disoluciones acuosas, y que dice que un ácido es un *donador de iones hidrógeno o protones*, mientras que una base es un *aceptor de protones*.

Veamos los siguientes ejemplos: [donde (ac) indica que la especie se encuentra disuelta en agua]:

$$HCl(ac) + H_2O \Rightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Aquí, la molécula de HCl al reaccionar con el agua, cede a ésta un protón, dando lugar a la formación de un ion hidronio, H_3O^+; lo mismo sucede con el ácido nítrico:

$$HNO_3(ac) + H_2O \Rightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

En estos dos casos el agua está aceptando un protón, lo que de acuerdo con la definición de Brønsted, la clasifica como una base.

Más ejemplos:

$$NH_3(ac) + H_2O \Rightarrow NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Nota ahora que la molécula de amoniaco se comportó como una base, ya que aceptó un protón proveniente de una molécula de agua. Pero también es muy importante notar que en esta reacción, de acuerdo a la definición, el agua es un ácido; algo semejante sucede con los carbonatos:

$$Na_2CO_3(ac) + H_2O \Rightarrow 2\,Na^+(ac) + HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$$

Podemos decir que cuando un ácido de Brønsted reacciona con el agua, le transfiere a ésta un protón, formando H_3O^+.

Y de manera análoga, cuando una base de Brønsted reacciona con el agua, es esta última la que cede un protón a la base, originándose un ion OH^-.

En ambos casos, podemos decir que se trata de una reacción de transferencia de protones.

> El agua es una sustancia anfotérica, que puede presentar comportamiento como ácido o como base, según la naturaleza de la especie química con la que reaccione.

Entonces, al reaccionar un ácido con agua se producen iones H_3O^+ (hidronio), mientras que cuando reacciona con ella una base, se producen iones OH^- (hidroxilo), la reac-

ción de un ácido con una base, produce agua, como podemos ver en la siguiente reacción:

$$OH^-(ac) \quad + \quad H_3O^+(ac) \quad \Rightarrow \quad 2\,H_2O$$

que nos ayuda a comprender por qué decimos que las bases y los ácidos se neutralizan. Las siguientes son reacciones de neutralización, en las que a partir de un ácido y una base, se obtiene una sal y también agua, en el primer caso.

$$HCl(ac) \quad + \quad NaOH(ac) \quad \Rightarrow \quad NaCl(ac) \quad + \quad H_2O$$

$$NH_3(ac) \quad + \quad HNO_3(ac) \quad \Rightarrow \quad NH_4NO_3(ac)$$

Es posible reconocer en las reacciones ácido-base, algunos de los tipos de reacciones presentados en la sección anterior, por ejemplo, la reacción entre el HCl y el NaOH puede clasificarse como de doble desplazamiento, mientras que la de amoniaco con ácido nítrico es también una reacción de síntesis.

DESCÚBRELO TÚ: Indicadores ácido–base

¿Qué productos caseros son ácidos y cuáles son alcalinos?

Materiales

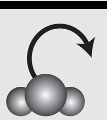
- Disolución de indicador universal en frasco gotero.
- Disoluciones de HCl y NaOH (de la misma concentración).
- Disoluciones de prueba: detergente, blanqueador, sal de mesa, bicarbonato de sodio, jugo de limón, vinagre, shampoo, refresco embotellado sabor limón (para que no tenga color).
- Tubos de ensayo y gradilla.

Procedimiento

Coloca un poco de disolución de HCl en un tubo de ensayo y un poco de disolución de NaOH en otro tubo. Agrégale a cada tubo una o dos gotas de disolución de fenolftaleína. Anota la coloración adquirida por cada una de las dos disoluciones.

Coloca en tubos de ensayo un poco de las disoluciones de prueba, y mediante la adición del indicador, clasifícalas como ácidos o bases. Tomando como referencia los colores obtenidos para HCl y NaOH, ordena a las disoluciones de prueba de la más ácida a la más alcalina.

¿Qué productos caseros son ácidos y cuáles son alcalinos?



TE TOCA A TI: Reacciones ácido-base

Identifica en las siguientes reacciones, a los ácidos, a las bases y a las sales en los reactivos y en los productos. También clasifica a las reacciones como de síntesis, descomposición o doble desplazamiento.

$$HClO_4 \quad + \quad KOH \quad \Rightarrow \quad KClO_4 \quad + \quad H_2O$$

$$H_2SO_4 \quad + \quad Na_2CO_3 \quad \Rightarrow \quad Na_2SO_4 \quad + \quad H_2CO_3$$

$$NH_3 \quad + \quad HF \quad \Rightarrow \quad NH_4F$$

$$2\,HCl \quad + Mg(OH)_2 \quad \Rightarrow \quad MgCl_2 \quad + 2\,H_2O$$

$$Na_2O \quad + \quad H_2O \quad \Rightarrow \quad 2\,NaOH$$

$$CO_2 \quad + \quad H_2O \quad \Rightarrow \quad HCO_3^- \quad + \quad H^+$$

$$NaOH \quad + \quad CO_2 \quad \Rightarrow \quad NaHCO_3$$

$$NH_4Cl(s) \quad \Rightarrow \quad NH_3(g) \quad + \quad HCl(g)$$

Reacciones de óxido-reducción

Las reacciones de óxido-reducción son aquellas en las que cambia el número de oxidación de por lo menos dos átomos de los que participan en la reacción. Antes de dejar formalmente claro lo que significa "número de oxidación", vamos a ver un ejemplo.

Al observar la siguiente ecuación química

$$CuCl + FeCl_3 \Rightarrow CuCl_2 + FeCl_2$$

notamos que en los reactivos, cada átomo de cobre se encuentra combinado con un ion cloruro, mientras que en los productos, hay dos iones cloruro combinados con cada átomo de cobre. Recordando que el ion cloruro tiene una carga uninegativa (ver la sección del capítulo 4: HERRAMIENTA: Valencia de los elementos más comunes pág. 113), para tener neutralidad eléctrica es necesario que el cobre en los reactivos tenga una carga positiva, mientras que en los productos debe tener dos cargas positivas. Es decir, el número de oxidación del Cu pasó de $+1$ a $+2$.

Analicemos lo que sucede con el hierro. A partir del número de iones cloruro con los que se encuentra combinado en los reactivos y en los productos, vemos que el número de oxidación del hierro pasó de $+3$ a $+2$.

> Decimos que un elemento se **oxida** cuando aumenta su número de oxidación y que un elemento se **reduce** cuando su número de oxidación disminuye.

Luego el cobre se oxida en la reacción anterior, y el hierro se reduce.

En la siguiente reacción

$$Zn + CuCl_2 \Rightarrow ZnCl_2 + Cu$$

el zinc, que se encontraba en estado elemental (le corresponde un número de oxidación de cero), terminó combinado con dos cloruros. Esto es consistente con proponer que el zinc adquirió dos cargas positivas, mediante la pérdida de dos electrones, haciendo que su estado de oxidación pasara de 0 (cero) a $+2$. Al mismo tiempo, el cobre, que tenía estado de oxidación $+2$, pues estaba combinado con dos cloruros, terminó en estado elemental. En este caso podemos decir que el ion cobre ganó dos electrones al convertirse en cobre metálico. El cobre es el átomo que se redujo y el zinc se oxidó.

> El elemento que se oxida, y cuyo **número** de oxidación aumenta, pierde electrones.
> El elemento que se reduce, y cuyo **número** de oxidación disminuye, gana electrones.

El término oxidación tiene un origen histórico, ya que originalmente se refería estrictamente a la reacción de oxígeno con cualquier sustancia. Por ejemplo, los metales reaccionan con el oxígeno para dar óxidos, por ejemplo:

$$2\,Li + 1/2\,O_2 \Rightarrow Li_2O$$
$$2\,Al + 3/2\,O_2 \Rightarrow Al_2O_3$$

Efectivamente en estas dos reacciones vemos que el metal, al combinarse con el oxígeno, aumenta su número de oxidación, se oxida, mientras que el oxígeno, al pasar de su forma elemental a la de ion óxido, su número de oxidación va de 0 (cero) a –2 y se reduce. Así, el litio en la primera reacción paso de un número de oxidación de 0 a $+1$, pues dos litios se encuentran combinados con un óxido que tiene una carga de –2. Similarmente, el aluminio en la segunda reacción pasa de un número de oxidación de 0 a $+3$, para que dos aluminios con $+3$ estén combinados con tres óxidos con –2, cada uno.

Puede también decirse que en estas reacciones el metal perdió electrones y el oxígeno los ganó. La reacción de los metales con el oxígeno elemental es efectivamente una oxidación de acuerdo con los conceptos actuales, pero lo que sabemos hoy en día es que para que haya una oxidación no es necesaria la participación del oxígeno.

Si efectivamente durante este tipo de reacciones hay un elemento que pierde electrones y otro que los gana, el número de electrones que pierde el primero debe ser igual al número de electrones que gana el segundo, ya que la carga, a semejanza de la materia, no puede crearse ni destruirse.

DESCÚBRELO TÚ:
Oxidación y reducción

¿Qué gas se produce en la reacción de zinc con HCl?
¿En la de sodio con agua?

Materiales
- zinc metálico
- sodio metálico
- disolución de HCl 0.1 M
- tubos de ensayo y gradilla

Procedimiento
Coloca en un tubo de ensayo unos mililitros de disolución de HCl y agrega una pequeña cantidad de zinc metálico. Cuando esté desprendiéndose el gas, acerca una pajilla encendida. Anota tus observaciones.

Coloca en un tubo de ensayo unos mililitros de agua y agrega CON MUCHO CUIDADO un pequeño trozo de sodio metálico. Cuando esté desprendiéndose el gas, acerca una pajilla encendida. Anota tus observaciones.

¿El comportamiento del gas que se desprende en cada uno de los tubos es el mismo?

Escribe las reacciones llevadas a cabo e identifica en los reactivos al oxidante y al reductor y en los productos a la especie oxidada y a la reducida.

¿Qué gas se produce en la reacción de zinc con HCl?
¿En la de sodio con agua?

Asignación de números de oxidación

Podemos usar el siguiente conjunto de reglas para determinar los números de oxidación de un elemento en un compuesto dado:

Regla 1. El número de oxidación de un elemento puro es cero. Sea Hg, Na, O_2, F_2, etcétera, el número de oxidación siempre es cero.

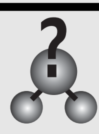
Regla 2. El número de oxidación de un ion monoatómico es igual a su carga. El número de oxidación del Cu^{2+} es $+2$ y el de S^{2-} es -2.

Regla 3. Algunos elementos tienen el mismo número de oxidación en casi todos sus compuestos y pueden servir como referencia para determinar los números de oxidación de otros elementos en los compuestos.

a) El hidrógeno tiene un número de oxidación de $+1$, a menos de que esté combinado con un metal en un hidruro, en cuyo caso su número de oxidación es -1.
b) El flúor tiene número de oxidación de -1 en todos sus compuestos.
c) El oxígeno tiene un número de oxidación de -2 en casi todos sus compuestos. En los peróxidos, compuestos en los que existe un enlace O$-$O, el número de oxidación del oxígeno es -1.
d) En los compuestos binarios, los átomos del grupo 16 (O, S, Se, Te) tienen un número de oxidación de -2, excepto cuando están combinados con oxígeno o con halógenos.

e) Los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs) tienen siempre números de oxidación +1 y los alcalino-térreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) tienen +2.

Regla 4. La suma de los números de oxidación de los elementos en un compuesto neutro es cero; la suma de los números de oxidación para los elementos de un ion poliatómico es igual a la carga del ion.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Asignación de números de oxidación

Asigna números de oxidación a los elementos de los siguientes compuestos:

a) SO_2 **b)** SO_3^{2-} **c)** $KMnO_4$ **d)** $K_2Cr_2O_7$

---

a) En el SO_2, como el número de oxidación del oxígeno es –2, y existen dos átomos de oxígeno, la suma de los números de oxidación para los oxígenos es –4, por lo cual el número de oxidación del azufre debe ser +4, para que la suma total sea cero:

$$+4 + 2(-2) = 0.$$

b) En el SO_3^{2-} la suma de todos los números de oxidación debe valer –2. Como tres oxígenos tienen número de oxidación –2, el número de oxidación del azufre debe ser +4, pues entonces

$$+4 + 3(-2) = -2.$$

c) Los cuatro oxígenos tienen número de oxidación –2, por lo que contribuyen a la suma con –8. El potasio tiene número de oxidación +1, por lo cual para que la suma sea 0, el número de oxidación del manganeso debe ser +7. La suma es entonces

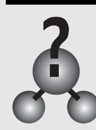
$$+1+7+4(-2) = 0$$

d) Cada potasio tiene número de oxidación +1 y cada oxígeno –2, por ello, el número de oxidación del cromo debe ser +6. La suma es, entonces,

$$2(+1) + 2(+6) + 7(-2) = 0.$$

Balanceo de reacciones por el método del ion electrón

En este método, la reacción global es dividida en dos medias reacciones, una para el proceso de oxidación y otra para el proceso de reducción. Las ecuaciones para las dos medias reacciones son balanceadas separadamente y después se añaden para obtener la reacción global. Observa concienzudamente los siguientes ejemplos resueltos.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Balanceo por el método del ion electrón

Supon que se nos pide balancear en medio ácido la reacción que nos muestre la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la reducción del oxígeno del agua oxigenada, H_2O_2, al agua, H_2O.

Paso 1. Escribe la ecuación no balanceada para la reacción, en forma iónica.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \Rightarrow Fe^{3+} + H_2O$$

Paso 2. Separa la reacción en dos medias reacciones:

$$\text{Oxidación: } Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$$
$$\text{Reducción: } H_2O_2 \Rightarrow H_2O$$

Esta última es una reacción de reducción ya que el oxígeno en el peróxido de hidrógeno tiene número de oxidación de –1 y en el agua tiene –2.

Paso 3. Balancea los átomos diferentes a oxígeno e hidrógeno, si es necesario. En este caso los átomos de hierro están balanceados, luego no se requiere ningún balanceo.

Paso 4. Para reacciones en un medio ácido (como ésta), añade H_2O para balancear los átomos de oxígeno y H+ para balancear los átomos de hidrógeno.

En nuestro caso, la reacción de reducción requiere el balanceo de un oxígeno, por lo cual añadimos un agua a la derecha:

$$H_2O_2 \Rightarrow 2\ H_2O$$

Ahora equilibramos los hidrógenos, colocando $2H^+$ a la izquierda

$$\text{Reducción: } 2\ H^+ + H_2O_2 \Rightarrow 2\ H_2O$$

Paso 5. Añade electrones a cada lado de las dos reacciones para balancear las cargas.
La reacción de oxidación requiere de un electrón a la derecha, de tal forma que la suma de cargas siempre sea +2.

$$\text{Oxidación: } Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

La reacción de reducción requiere dos electrones a su izquierda, de tal forma que sea neutra su carga en ambos lados:

$$\text{Reducción: } 2e^- + 2\ H^+ + H_2O_2 \Rightarrow 2\ H_2O$$

Paso 6. Iguala el número de electrones que se transfieren en la reacción de oxidación y en la de reducción, multiplicando una o las dos medias reacciones por los coeficientes apropiados.

En este caso basta multiplicar la reacción de oxidación por 2, para que los dos electrones que entran en la reacción de reducción salgan en la de oxidación.

$$\text{Oxidación: } 2\ Fe^{2+} \Rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ e^-$$

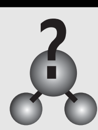
$$\text{Reducción: } 2e^- + 2\ H^+ + H_2O_2 \Rightarrow 2\ H_2O$$

Paso 7. Ambas reacciones pueden ahora sumarse, cancelándose los electrones en ambas. Balancea lo que pueda restar por inspección

$$2\ Fe^{2+} + 2\ H^+ + H_2O_2 \Rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

La reacción debe haber quedado balanceada en cada uno de sus átomos, al igual que en su carga.

Cuando el balanceo se desee llevar a cabo en medio básico, el paso 4 debe plantearse de otra manera (ver el ejemplo a continuación).



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Balanceo en un medio básico

Escribe la ecuación balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en disolución básica, para dar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso (IV) (MnO_2).

Paso 1. La ecuación sin balancear es

$$MnO_4^- + I^- \Rightarrow MnO_2 + I_2$$

Paso 2. Las dos medias reacciones son:

$$\text{Oxidación: } I^- \Rightarrow I_2$$

El yoduro, con número de oxidación –1 se convierte en yodo elemental, con número de oxidación cero.

$$\text{Reducción: } MnO_4^- \Rightarrow MnO_2$$

El manganeso del permanganato tiene número de oxidación +7 y el del óxido tiene +4, por eso se trata de una reducción.

Paso 3. Procedemos a balancear los átomos de yodo en la reacción de oxidación:

$$\text{Oxidación: } 2\ I^- \Rightarrow I_2$$

Paso 4. Para balancear los oxígenos en la reacción de reducción, añadimos 2 H_2O a la derecha

$$\text{Reducción: } MnO_4^- \Rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$$

Y añadimos 4 H^+ a la izquierda:

$$\text{Reducción: } 4\ H^+ + MnO_4^- \Rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$$

Como la reacción tiene lugar en un medio básico y hemos añadido 4 H^+ añadimos ahora 4 OH^- a ambos lados de la ecuación:

Reducción:

$$4\ H^+ + 4\ OH^- + MnO_4^- \Rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O + 4\ OH^-$$

Combinando ahora los H^+ con los OH^- para formar agua y llevando a cabo la cancelación de aguas en ambos lados:

$$\text{Reducción: } 2\ H_2O + MnO_4^- \Rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$$

Paso 5. Añadimos 2 electrones al lado derecho de la reacción de oxidación, para que la carga sea en todo momento –2:

$$\text{Oxidación: } 2\ I^- \Rightarrow I_2 + 2e^-$$

Y añadimos 3 electrones a la reacción de reducción, para que su carga sea −4 en todo momento:

$$\text{Reducción: } 3e^- + 2\ H_2O + MnO_4^- \Rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$$

Paso 6. Para igualar los electrones cedidos por la reacción de oxidación con los requeridos por la de re-

ducción, multiplicamos la primera por 3 y la segunda por 2

$$\text{Oxidación: } 6\,I^- \Rightarrow 3\,I_2 + 6\,e^-$$

Reducción:
$$6\,e^- + 4\,H_2O + 2\,MnO_4^- \Rightarrow 2\,MnO_2 + 8\,OH^-$$

Paso 7. Podemos ahora sumar las dos reacciones, para obtener la respuesta final:

$$6\,I^- + 4\,H_2O + 2\,MnO_4^- \Rightarrow 3\,I_2 + 2\,MnO_2 + 8\,OH^-$$

Damos una revisión y verificamos que todos los átomos y las cargas están balanceadas.

REACCIONES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

Esta sección se elaboró con la colaboración de Rosa Zugazagoitia Herranz.

En química orgánica existe una gran cantidad de tipos de reacción. No obstante, hay seis tipos principales de reacciones orgánicas: de adición, de eliminación, de sustitución, de condensación, de transposición, y de isomerización.

Reacciones de adición

En una reacción de adición existen dos moléculas que funcionan como reactivos, las cuales se combinan para formar un producto que contiene los átomos de ambos reactivos. En la figura 5.19 se presentan dos reacciones de adición, la hidratación (adición de agua) de un alqueno y la hidrogenación de un alqueno.

Figura 5.19
a) Hidratación de un alqueno. Observa. que las dos porciones de la molécula de agua han quedado unidas a los átomos de carbono de los extremos del doble enlace. **b)** Hidrogenación catalítica de un alqueno.

Las reacciones de adición suceden generalmente gracias a la presencia de un catalizador. Un **catalizador** se define como un reactivo que facilita la reacción, pero que no forma enlaces permanentes con el producto ni aparece en la ecuación estequiométrica. Así, la reacción de hidratación de un alqueno sólo tiene lugar a una velocidad razonable con la presencia de un ácido fuerte como catalizador, y la de hidrogenación de un alqueno si se lleva a cabo sobre una superficie metálica.

Reacciones de eliminación

Una reacción de eliminación es lo inverso de una de adición. En ella, una sola molécula compleja se divide en dos productos más sencillos. En la figura 5.20 se presenta un par de ejemplos de reacciones de eliminación.

Figura 5.20
a) Deshidrobromación (pérdida de HBr) de un bromuro de alquilo. **b)** Deshidratación de un alcohol.

Reacciones de sustitución

Son del mismo tipo que las reacciones inorgánicas de desplazamiento. En la figura 5.21 se muestra una sustitución simple y en la figura 5.22 una de doble sustitución.

Figura 5.21
Sustitución de un hidrógeno del ciclohexano por un átomo de bromo.

Figura 5.22
Tratamiento del yoduro de ciclohexilo con bromuro de sodio.

Reacciones de condensación

Una reacción de condensación consiste en la interacción de dos moléculas de complejidad media para formar un producto más complejo, por lo general con la pérdida de una molécula pequeña. Por ejemplo, la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol, produce un éster y se elimina una molécula de agua (ver figura 5.23).

Reacciones de trasposición

En una reacción de transposición el esqueleto molecular se altera, o sea, cambia el orden de unión de los átomos. Los átomos o grupos presentes en el reactivo están conectados de diferente manera en el producto. Véase la transposición de Beckmann, en la que un metilo cambia de estar ligado a un carbono a estar ligado a un nitrógeno y un grupo OH cambia de estar ligado a un nitrógeno a convertirse en un grupo cetona donde el oxígeno está ligado a un carbono. (Ver figura 5.24).

Figura 5.23
Formación de un éster a partir de un ácido carboxílico y un alcohol.

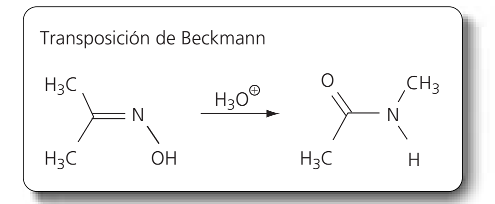


Figura 5.24
Transposición de Beckmann.

Reacciones de isomerización

Figura 5.25
Isomerización geométrica. Del *cis*-2 buteno al *trans*-2-buteno.

Es un tipo de reacción en la cual se interconvierten dos especies que tienen la misma fórmula molecular, pero diferente estructura. Existen dos tipos de isomerización, la geométrica y la de posición. En la isomerización geométrica los átomos del producto están unidos a los mismos átomos que en el reactivo, pero es diferente la disposición espacial de los enlaces que los conectan (ver figura 5.25). En la isomerización de

Figura 5.26
Isomerización de posición. Del *trans*-2-buteno al 1-buteno.

posición, la posición de uno o más sustituyentes o grupos funcionales o dobles enlaces en el producto difiere con respecto a la del reactivo (ver figura 5.26).



CIENCIA-TECNOLOGÍA-SOCIEDAD:

Medicamentos, a partir del petróleo

Colaboración del doctor Ángel Guzmán.



Figura 5.27
El doctor Ángel Guzmán, investigador del Instituto de Química de la UNAM.

Dentro del grupo de compuestos orgánicos, hay muchos que tienen una actividad farmacológica especifica y que por tanto son usados como sustancias medicinales (fármacos) para aliviar las enfermedades tanto del hombre como de diversos animales.

Las primeras sustancias medicinales utilizadas con este fin fueron de origen natural, principalmente vegetal; así como ejemplo podemos citar a la morfina (analgésico), aislado de la amapola; la quinina (antipalúdico), aislado de la corteza del árbol de quina; y la emetina (antiamibiásico), aislado de la raíz de la ipecacuana. (Ver figura 5.28).

El estudio de estas sustancias fue el punto de partida para imitarlas químicamente y por medio de los métodos de síntesis química prepararlas sintéticamente.

Antes de 1914 la manufactura de fármacos sintéticos estaba prácticamente en manos de los alemanes; desde entonces, muchos otros países han progresado en esta área y en la actualidad la carrera por obtener compuestos medicinales por medio de síntesis es muy competida.

El punto de partida para la obtención de fármacos sintéticos es la determinación de la estructura química de las sustancias naturales farmacológicamente activas; con este conocimiento se efectúa la síntesis de estos compuestos, con lo cual se obtienen cantidades mayores que aquellas que proporcionan las fuentes naturales y se hace un estudio más detallado de su actividad biológica. Posteriormente, ya que se tiene una ruta sintética, se hacen modificaciones estructurales hasta obtener compuestos con propiedades farmacológicas mejores que las de los productos naturales.

Para llevar a cabo la síntesis de fármacos se requieren materias primas muy diversas, y una de las fuentes más abundantes es el petróleo.

Con anterioridad, ya se estudió que el petróleo es una fuente abundante de hidrocarburos de cadena abierta, pero también contiene cantidades variables de

Morfina Quinina Emetina

Figura 5.28
Fórmulas de la morfina, la quinina y la emetina.

Figura 5.29
Síntesis del paracetamol.

cicloparafinas o naftenos y una gran variedad de compuestos aromáticos, como son benceno, tolueno, cumeno, etc., todos estos compuestos son estratégicos para la industria química en general y para la industria farmacéutica en particular, ya que a partir de ellos se sintetizan un gran numero de sustancias medicinales.

Así, por ejemplo el analgésico conocido como paracetamol (Tylenol), se sintetiza partiendo de benceno, el cual se transforma en fenol; de la misma manera, esta sustancia puede sintetizarse a partir de cumeno; una vez obtenido el fenol, éste se nitra y el correspondiente para-nitrofenol se reduce y se acetila para dar el para-acetamidofenol, conocido como paracetamol o acetaminofen. Esta sustancia se usa como analgésico para combatir dolores de cabeza, dolores de los músculos y las articulaciones y, en general, dolores menores. (Ver figura 5.29).

Otro compuesto farmacéutico de importancia es la lidocaína (xilocaína). Este compuesto pertenece al grupo de fármacos llamados anestésicos locales, que son aquellos que producen una condición de anestesia alrededor del sitio de aplicación. La lidocaína tiene un uso muy amplio como anestésico dental y en cirugía bucal.

La síntesis de esta sustancia parte del meta-xileno, otra sustancia que se puede obtener a partir del petróleo. El meta-xileno se somete a nitración, obteniéndose entre otros compuestos el 2-nitro, 1, 3-dimetil benceno; la reducción de este compuesto produce la 2, 6-dimetil anilina, la cual se acetila con el cloruro de 2-cloroacetilo y el compuesto resultante se hace reaccionar con dietil amina, para de esta manera obtener la lidocaína.

Figura 5.30
Síntesis de la lidocaína.

DESCÚBRELO TÚ:
Nitración y reducción

En los dos procesos industriales mostrados para la obtención tanto de paracetamol como de lidocaína existe una reacción de nitración y una donde el grupo nitro se reduce a un grupo amino. En esta ocasión no te vamos a pedir que hagas las reacciones, pero sí vas a saber cómo se llevan a cabo.

Nitración: En la nitración del benceno con ácido nítrico participa el ion nitronio $^{+}NO_2$. Este ion se genera a partir del ácido nítrico por tratamiento con ácido sulfúrico; la protonación va seguida de la pérdida de agua (ver figura 5.31).

El ion nitronio reacciona con el benceno formando el nitrobenceno de figura 5.32.

Reducción: Un grupo nitro ($-NO_2$) se reduce al grupo amino correspondiente ($-NH_2$) por el tratamiento con un metal reductor, como estaño o zinc, en presencia de ácido. Se emplea bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido de la primera etapa. Estas dos etapas muestran la ruta hacia la anilina (ver figura 5.33).

Figura 5.31
Formación del ion nitronio.

Figura 5.32
Formación del nitrobenceno a partir de benceno más el ion nitronio.

Figura 5.33
Del grupo nitro al grupo amino de la anilina, en dos etapas.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Cantidad de sustancia y mol

1. El récord de una cifra financiera es 496 585 346 000 000 000 000, que es el número de marcos que circularon en Alemania en el período conocido como "la gran inflación de 1923". Compara esta cifra con un mol de marcos. ¿Crees que alguien podría ser "molonario"?

2. Supón que toda la población actual del planeta (estímala en seis mil millones de personas) decide contar el número de moléculas que hay en 10 g de H_2O. Supón que cada persona puede contar 33 moléculas en un segundo. ¿Cuánto tiempo le llevará a todos los habitantes contar las moléculas que hay en esos 10 g de H_2O?

3. Imagina tres montones con el mismo número de monedas. Un montón tiene exclusivamente monedas de \$10, otro de \$5 y el último de \$1. Los pesos de estos montones son, respectivamente, 84, 112 y 42 g. ¿Cuáles son las monedas más pesadas? ¿Cuáles las más ligeras? ¿Se podrían responder las preguntas anteriores si *no hubiera* el mismo número de monedas en los tres montones? ¿Cuáles son los pesos relativos de las monedas? (Toma como referencia a la moneda más ligera).

4. Se determinó la altura de la pila de monedas de \$5 del problema anterior como 6 cm y el espesor de cada moneda *aproximadamente* igual a 2.4 mm. ¿Cuál es el peso de cada moneda? ¿Cuántas monedas hay en cada montón?

5. Si colocaras un mol de átomos de hidrógeno "en fila india" (el radio de uno de estos átomos es $r_H = 0.53 \times 10^{-10}$ m), ¿qué distancia alcanzarían? Compárala con la distancia de la Tierra al Sol, que es de 149 gigámetros.

6. Considera que los átomos de Ag se acomodan en los vértices de cubos minúsculos en contacto íntimo entre sí. La densidad de la Ag es 10.6 g/cm^3. Calcula el diámetro aproximado de un átomo de plata.

7. Si todos los átomos de plata de un cubo del problema anterior se acomodaran en línea recta ¿qué distancia cubrirían?

8. La masa molar del cobre es de 63.546 g/mol. ¿Cuál es la masa de un átomo de cobre?

9. Calcula la masa de la duodécima parte de un átomo de carbono-12. Demuestra que es 1.66×10^{-22} g y verifica que se trata precisamente de la inversa del número de Avogadro. ¿Por qué?

10. Calcula la masa (en gramos) que hay en
a) 5.02 moles de oro
b) 0.050 moles de uranio
c) 14.5 moles de neón
d) 3.50×10^{-3} moles de polonio

11. Calcula la cantidad de sustancia presente en cada una de las siguientes masas:
a) 12.0 g de Na
b) 0.030 g de platino
c) 0.875 g As
d) 0.986 g xenón

12. ¿Cuántos átomos hay en 1 g de cobre?

13. ¿En qué muestra hay más átomos de plata? La masa molar de la plata es de 107.9 g/mol.
a) 6.7 g de plata
b) 0.16 moles de plata
c) 6.53×10^{22} átomos de plata

14. Una moneda de 12 g contiene 10 g de Ag y 2 g de Cu. Los pesos atómicos son respectivamente 107.9 y 63.5. ¿Cuántos átomos de Ag y de Cu hay en la moneda?

15. ¿Cuál es la masa de un pedazo de aluminio que tiene tantos átomos como los que existen en 2 g de O_2? Los datos de las masas molares son 27 g/mol, para el Al, y 32 g/mol para el oxígeno molecular.

16. ¿Puede ser de polonio un átomo cuya masa es de 3.47×10^{-24} g?

17. A partir del dato del peso atómico del níquel, que es 58.69, calcula el dato faltante en la siguiente tabla.

Isótopos estables	Abundancia relativa	Peso atómico relativo
^{58}Ni	68.274%	57.9353
^{60}Ni	26.095%	————
^{61}Ni	1.134%	60.9310
^{62}Ni	3.593%	61.9283
^{64}Ni	0.904%	63.9280

Resulta curioso que el peso atómico del níquel sea cercano a 59, pero que el ^{59}Ni no sea un isótopo estable.

18. En cada uno de los siguientes pares, qué sustancia contiene el mayor número de átomos:
a) 1 mol de Cl o 1 mol de Cl_2
b) 1 molécula de O_2 o 1 mol de O_2
c) 1 átomo de flúor o 1 molécula de flúor
d) 6.02×10^{23} átomos de Na o 1 mol de Na
e) 53.4 g de Fe o 53.4 g de Cu
f) 1 g de átomos de flúor o 1 g de moléculas de F_2

19. ¿Qué muestra tiene la mayor masa?
a) 1 mol de Fe o 1 mol de Magnesio
b) 6.02×10^{22} átomos de Fe o 1 mol de Na
c) 12 g de magnesio o 1 mol de magnesio
d) 1 molécula de I_2 o 1 mol de I_2
e) 1 molécula de O_2 o 1 átomo de O

20. Calcula las masas molares de las fórmulas moleculares de los siguientes compuestos:
a) amoniaco, NH_3
b) benceno, C_6H_6
c) metano, CH_4
d) glucosa, $C_6H_{12}O_6$

21. Una botella de limpiador "con amoniaco" contiene 1.6 g NH_3. Calcula cuántas moléculas de amoniaco existen en la botella.

22. Entre los hidrocarburos, el metano, CH_4, parece ser más benévolo para el ambiente que el gas licuado de petróleo (propano y butano) o la gasolina (octanos, entre otros). Si la masa de metano en el tanque de un automóvil es de 15 kg, calcula la cantidad de sustancia presente.

23. Di en qué muestra hay más átomos:
a) 8 g de CO
b) 10 g de N_2

24. Escoge el inciso en el que exista la mayor cantidad de sustancia, entendiendo por "entidad elemental" los átomos de cualquier elemento:
a) 1.5 mol de N_2O_3
b) 4 mol de NO
c) 3.5 mol de NO_2
d) 1 mol de N_2O_5

25. El elemento más abundante en el mar (sin contar H y O) es el cloro. Existen 19 g de este elemento en cada litro de agua de mar. Si el volumen de los océanos es 1.4×10^{21} litros,
a) Calcula la masa de cloro en el mar
b) Indica a cuántos moles de átomos corresponde

26. Considera la siguiente información

Elemento	Peso atómico g/mol
A	12.01
B	35.5

Los elementos A y B se combinan para formar una sustancia X. Si 4 moles de átomos de B se combinan con 1 mol de átomos de A para formar 1 mol de moléculas de X, ¿cuál es el peso en gramos de una molécula de X?

Problemas especiales sobre cantidad de sustancia y mol

27. Nos da pereza contar de uno en uno, pero ¿qué otra cosa podemos hacer para saber cuántos granos de arroz hay en una jarra llena de ellos, si tenemos una balanza de precisión? A partir del resultado obtenido, ¿qué sería necesario pesar para estimar cuántas jarras de semillas de sandía tendrían el mismo número que el de granos de arroz de la primera jarra?

28. Definitivamente, el número 6.02×10^{23} es un poco extraño para haberse escogido como una unidad de medida del número de entidades elementales en un mol, la unidad de la cantidad de sustancia.

a) Explica, con tus palabras, porqué crees que, en lugar del mol, no se eligió una unidad decimal más sencilla, como podría ser el tetrillón $= 1 \times 10^{24}$.

b) ¿Cuál sería la masa tetrillonar del hidrógeno atómico?

29. Escribe un sencillo programa en BASIC para contar números progresivamente

```
10 I=1
20 I=I+1
30 PRINT I
40 GOTO 20
50 END
```

Toma un cronómetro y échalo a andar cuando inicie la ejecución del programa. Deténlo cuando te canses, tomando nota del número al que llegó. ¿Cuántos años tardaría la computadora en llegar a contar un mol?

30. Razona con profundidad para contestar la siguiente pregunta no trivial: de la manera como ha sido definido ¿el número de Avogadro es un entero? O sea, ¿qué nos garantiza que, agregando de uno a uno átomos de ^{12}C sobre una balanza llegue un momento en que al colocar el último se alcancen CON TODA PRECISIÓN 12 gramos? ¿Por qué no pensar que antes de agregar ese último átomo estemos por debajo de 12 g y, al hacerlo, rebasemos los 12 g?

31. Haz un ensayo sobre los aspectos históricos de los conceptos de cantidad de sustancia y su unidad, el mol, después de leer los artículos de Córdova, Gorin, Guggenheim, Hawthorne Jr. y Lee citados en la bibliografía.

32. Discute con tus compañeros y tu profesor los artículos de Canagaratna y Ochiai citados en la bibliografía, respecto al uso de razones unitarias para la resolución de problemas.

33. Lee uno de los siguientes artículos de la bibliografía sobre el concepto de mol y coméntalo con tus compañeros: Arce de Sanabia, Dominic, McCullough, Merlo, Toloudis y Wakeley.

Reacción química

34. ¿Son completos los siguientes enunciados? ¿Son redundantes?

a) En un cambio químico no se crea ni destruye la materia.

b) Nada se crea ni se destruye.

c) En un cambio químico, según podemos estudiarlo, no se crea ni se destruye materia.

d) La materia ni se crea ni se destruye.

35. Balancea las siguientes reacciones por tanteos e indica a qué tipo de reacción pertenecen

1. $Fe(s) + O_2(g) \Rightarrow FeO(s)$
2. $S_8(s) + O_2(g) \Rightarrow SO_2(g)$
3. $Zn(s) + H_2SO_4(ac) \Rightarrow Zn_2SO_4(ac) + H_2(g)$
4. $C_4H_{10}(g) + O_2(g) \Rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
5. $N_2(g) + O_2(g) \Rightarrow NO(g)$
6. $Sb(s) + I_2(g) \Rightarrow SbI_3(s)$
7. $C_3H_8(g) + O_2(g) \Rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
8. $Fe(s) + CuSO_4(ac) \Rightarrow FeSO_4(ac) + Cu(s)$
9. $Mg(s) + CrCl_3(ac) \Rightarrow MgCl_2(ac) + Cr(s)$
10. $KNO_3(s) \Rightarrow KNO_2(s) + O_2(g)$
11. $KBr(ac) + AgNO_3(ac) \Rightarrow AgBr(s) + KNO_3(ac)$
12. $CuCl_2(l) \Rightarrow Cu(s) + Cl_2(g)$
13. $NaCl(s) \Rightarrow Na(l) + Cl_2(g)$

14. $CuCl_2(s) \Rightarrow Cu^{2+}(ac) + Cl^-(ac)$
15. $Cu(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \Rightarrow Cu(NO_3)(ac) + Pb(s)$
16. $Cl_2(ac) + NaBr(ac) \Rightarrow Br_2(ac) + NaCl(ac)$
17. $Cu(s) + Mg(NO_3)_2\ (ac) \Rightarrow Mg(s) + Cu(NO_3)_2(ac)$

36. En un período de una semana observa 10 reacciones químicas diferentes que se lleven a cabo a tu alrededor, anota cómo te diste cuenta de que en realidad ocurrían dichas reacciones.

37. Traduce las siguientes frases a ecuaciones químicas balanceadas
- **a)** Cuatro moles de amoniaco gaseoso y siete moles de oxígeno molecular se unen para formar seis moles de agua líquida y cuatro moles de óxido de nitrógeno (IV).
- **b)** Un mol de sulfuro de hierro (II) sólido reacciona con dos moles de ácido clorhídrico acuoso para formar un mol de cloruro de hierro (II) acuoso y un mol de ácido sulfhídrico, que se desprende como gas.
- **c)** Dos moles de metanol líquido reaccionan con tres moles de oxígeno gas para formar dos moles de dióxido de carbono y cuatro moles de agua.

38. Describe las siguientes ecuaciones en palabras
- **a)** $Cu(s) + Cl_2(g) \Rightarrow CuCl_2(s)$
- **b)** $KBr(ac) + AgNO_3(ac) \Rightarrow KNO_3(ac) + AgBr(s)$
- **c)** $Zn(s) + CuBr_2(ac) \Rightarrow ZnBr_2(ac) + Cu(s)$

39. Asigna números de oxidación a cada elemento en los siguientes compuestos:
- **a)** Na_2CO_3
- **b)** PCl_5
- **c)** $POCl_3$
- **d)** $(NH_4)NO_3$

40. Balancea las siguientes ecuaciones redox por el método del ion electrón:
- **a)** $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \Rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$ (en medio ácido)
- **b)** $Cu + HNO_3 \Rightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$ (en disolución ácida)
- **c)** $S_2O_3^{\ 2-} + I_2 \Rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$ (en disolución ácida)
- **d)** $Mn^{2+} + H_2O_2 \Rightarrow MnO_2 + H_2O$ (en disolución básica)
- **e)** $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \Rightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (en disolución básica)
- **f)** $Br_2 \Rightarrow BrO_3^{\ -} + Br^-$

41. Utilizando las conclusiones que obtuviste en el DESCÚBRELO TÚ de la pág. 173, sobre reglas empíricas de solubilidad, di qué catión pudo haber sido el contraion de TODAS las disoluciones de los aniones probados (Cl^-, $NO_3^{\ -}$, $S_2^{\ -}$, OH^-, I^-, $CO_3^{\ 2-}$)

42. De manera análoga, di cuál podría ser el anión que actuó como contraion en TODAS las disoluciones de los cationes probados (Na^+, K^+, $NH_4^{\ +}$, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}).

43. A partir del comportamiento que descubriste para algunos aniones en cuanto a la solubilidad de sus sales, ¿qué esperarías de los bromuros?

44. Completa cada una de las siguientes reacciones para que describan una neutralización:
- **a)** HNO_3 + ⇒
- **b)** KOH + ⇒
- **c)** NH_3 + ⇒
- **d)** Na_2CO_3 + ⇒
- **e)** H_2SO_4 + ⇒

BIBLIOGRAFÍA

Arce de Sanabia, J., Relative Atomic Mass and the Mole: A Concrete Analogy to Help Students Understand These Abstract Concepts, *J. Chem. Educ.* 70(3), 233-4, 1993.

Canagaratna, S.G., Is Dimensional Analysis the Best We Have to Offer, *J. Chem. Educ.* **70**(1), 40-3, 1993.

Córdova, J.L., $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ partículas/mol. I. Antecedentes, *Revista ContactoS* **1**(3), 47-53, 1984. II. Cálculos recientes, *Idem* **1**(4), 61-68, 1984.

Cruz, D., Chamizo, J.A. y Garritz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico*, Pearson Educación, México, 2002. Capítulo 1.

Dominic, S., What is a Mole for?, *J. Chem. Educ.* **73**(4), 309, 1996.

Furió, C., Azcona, R., Guisasola, G. y Mujika, E. "Concepciones de los estudiantes sobre una magnitud 'olvidada' en la enseñanza de la química: la cantidad de sustancia", *Enseñanza de las ciencias* **11**(2), 107-114, 1993.

Furió, C., Azcona, R. y Guisasola, J., Dificultades conceptuales y epistemológicas del profesorado en la enseñanza de los conceptos de *cantidad de sustancia* y de *mol*, *Enseñanza de las Ciencias* **17**(3), 359-376, 1999.

Furió, C. Azcona, R. y Guisasola, J., Revisión de investigaciones sobre la enseñanza-aprendizaje de los conceptos *cantidad de sustancias y mol,* Enseñanza de las ciencias 20(2), 229-242, 2002.

Garritz, A. y Chamizo, J.A., *Tú y la química*, Pearson Educación, México, 2001. Secciones 2.1 y 4.2.

Gorin, G., *J. Chem. Educ.* **59**, 852, 1984; **61**, 1045, 1984; **64**, 192, 1987; **71**, 114-6, 1994.

Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984. Capítulo 1.

Grupo Álkali: García Martín, J.P., Pizarro Galán, A.M., Perera Cendal, F., Martín Díaz, M.J. y Bacas Leal, P., "Ideas de los alumnos acerca del mol. Estudio curricular". *Enseñanza de las ciencias* **8**(2), 111-119, 1990.

Guggenheim, E.A., The Mole and Related Quantities, *J. Chem. Educ.* **38**(2), 86-7, 1961.

Hawthorne Jr., R.M., The Mole and Avogadro's Number, *J. Chem. Educ.* **50**(4), 282-84, 1970.

IUPAC. "Abreviated List of Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry" en la siguiente dirección electrónica: http://www.iupac.org/reports/1993/homann/base1.html. 2001

Kaplan, I., *Nuclear Physics*, Addison-Wesley, Reading, 1963.

Kolb, D., "The Mole". *J. Chem. Educ.* **55**(11), 728-732, 1978.

Kotz, J.C. y Purcell, K.F., *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders, Philadelphia, 1987. Parte cuarta: "The control of chemical reactions".

Krieger, C.R., "Stoogiometry: A Cognitive Approach to Teaching Stoichiometry". *J. Chem. Educ.* **74**(3), 306-309, 1997.

Krishnan, S. R. y Howe, A. C., The Mole Concept. Developing an Instrument to Assess Conceptual Understanding, *J. Chem. Educ.* **71**(8), 653-5, 1994.

Lee, S., A Redefinition of "Mole", *J. Chem. Educ.* **38**(11), 549-51, 1961.

McCullough, T., "Avogadro's Number, Moles and Molecules". *J. Chem. Educ.* 67(9), 783, 1990.

McGlashan, M.L., *Physicochemical Quantities and Units*, Londres: The Royal Institute of Chemistry, 1971.

Merlo, C. y Turner, K.E., "A mole of M&M's". *J. Chem. Educ.* **70**(6), 453, 1993.

Mills, I.M., "The choice of Names and Symbols for Quantities in Chemistry". *J. Chem. Educ.* **66**(11), 887-889, 1989.

Nelson, P.G., "The elusive mole". *Education in Chemistry* **28**(4), 103-104, 1991.

Novick, S. y Menis, J., "A Study of Students' Perceptions of the Mole Concept". *J. Chem. Educ.* **53**(11), 720-722, 1976.

Ochiai, E.I., Ideas of Equality and Ratio. Mathematical Basis for Chemistry and the Fallacy of Unitary Conversion, *J. Chem. Educ.* **70**(1), 44-6, 1993.

Ostwald, W. *Grundlinien der Anorganischen Chemie*. Leipzig: W. Engelmann, 1900.

Paolini, M., Cercignani, G. y Bauer, C., "Correctly Expresing Atomic Weights". *J. Chem. Educ.* **77**(11), 1438-1439, 2000.

Perrin, M.J., "Brownian movement and molecular reality". Traducido de F. Sody, *Annales de Chemie et de Physique* 8me series, september 1909, en *Classical Scientific Papers. Chemistry*, D.M. Knight, compilador. Amsterdam: Elsevier, 1968.

Richardson, D.E., "Comments Invited on Changes in Definition of 'Atomic Weight'". *J. Chem. Educ.* **69**(9), 736, 1992.

Rocha-Filho, R.C., "A Proposition about the Quantity of Which Mole is the SI Unit". *J. Chem. Educ.* **67**(2), 139-140, 1990.

Schmidt, H.J., "Secondary school students' strategies in stoichiometry". *International J. Science Education* **12**(4), 457-471, 1990.

Schmidt, H.J., "Stoichiometric problem solving in high school chemistry". *International J. Science Education* **16**(2), 191-200, 1994.

Staver, J.R. y Lumpe, A.T., "A Content Analysis of the Mole Concept in Chemistry Textbooks". *Journal of Research in Science Teaching* **30**(4), 321-337, 1993.

Stromdahl, H., Tullberg, A. y Lybeck, L., “The qualitatively different conception of 1 mol”. *International Journal of Science Education* **16**(1), 17-26, 1994.

Thomas Myers, R., “Moles, Pennies and Nickels”. *J. Chem. Educ.* **66**(3), 249, 1989.

Toloudis, M., The Size of a Mole, *J. Chem. Educ.* **73**(4), 348, 1996.

Tullberg, A., Stromdahl, H. y Lybeck, L. “‘Students’ conception of 1 mol and educators conception of how to teach ‘the mole’”. *International Journal of Science Education* **16**(2), 145-156, 1994.

Wakeley, D.M. y Grys H. de, “Developing an Intuitive Approach to Moles”. *J. Chem. Educ.* **77**(8), 1007-1009, 2000.

CAPÍTULO 6

Estequiometría



TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: ¿Es importante la industria?

La ciudad de São Paulo en Brasil es una ciudad catalogada como industrial. ¿Eso es bueno o malo? La primera idea que nos viene a la cabeza es que por ser industrial, la ciudad está contaminada. Independientemente de cómo sea la ciudad de São Paulo, lo que es cierto es que la palabra industria nos lleva a pensar en contaminación, pero ¿qué tiene que ver la contaminación con la industria?

A la industria y a la contaminación las hemos relacionado entre sí y aceptado como un mal de estos tiempos, sin preguntarnos qué es la industria y porqué se relaciona con procesos contaminantes. La palabra industria, del diccionario de la Real Academia Española, significa "Maña y destreza o artificio para hacer una cosa. Conjunto de operaciones materiales ejecutadas para la obtención, transformación o transporte de uno o varios productos naturales". Bajo esta definición, ¿la cosecha del trigo o el transporte de tomates desde el campo hasta el mercado son procesos industriales? Si la respuesta es que sí, ¿en qué contaminan? ¿Podemos prescindir de la industria?



Figura 6.1
La ciudad de São Paulo en Brasil, una de las más grandes del mundo.

Es posible que en realidad relacionemos a los procesos industriales con las fábricas de jabón, papel, pinturas, telas y fibras, de automóviles o computadoras. En estos casos, se puede pensar en un proceso contaminante asociado a la producción de los productos que utilizamos todos los días. Pero, ¿por qué contamina una fábrica de jabón? ¿Qué acaso es el precio que tenemos que pagar por tener las comodidades características de esta época, a las que casi nadie está dispuesto a renunciar?

En cualesquiera de estas industrias, lo que se llevan a cabo son reacciones químicas, mismas que pueden representarse con ecuaciones químicas. Los reactivos son lo que se conoce como la materia prima. Los contaminantes pueden ser parte de los productos de la reacción, o bien estar en los reactivos. Para no producir contaminantes o bien eliminarlos antes de que se conviertan en un problema, hay que saber hacer las reacciones adecuadamente.



Figura 6.2
La industria de la computación, ¿es prescindible?

Relacionar a las palabras "industria" y "contaminación" no deja de ser un grave problema. Es cierto que hay una buena cantidad de ejemplos en los que, en efecto, han estado íntimamente asociadas. Uno de estos malos ejemplos lo constituyó la empresa *Cromatos* de México, que dejó abandonados residuos tóxicos de cromato en una amplia zona. Pero también existen los buenos ejemplos, como es el caso de industrias *Dupont*, que ponen un gran interés en mejorar los procesos de todas sus plantas con tal de evitar accidentes, promover la salud y beneficiar el medio ambiente. *Dupont* entrega anualmente premios a sus empresas por haber llevado a cabo proyectos de beneficio ambiental. Su

programa SHE [por las letras con las que empiezan las palabras "Security" (Seguridad), "Health" (Salud) y "Environment" (Medio ambiente)], refleja una concepción amplia del concepto de seguridad, que abarca tanto el interior de la instalación industrial como su exterior, lo cual incluye la salud de la comunidad y del hábitat que la rodea. Cada vez son más los buenos ejemplos, aunque son poco conocidos por todos.

Con las ecuaciones químicas ¿se podrá conocer cuánto se va a obtener de determinado producto y cuánto se necesita como materia prima de cierto reactivo? Si esto es así, ¿se podría determinar la cantidad de contaminación que se produce? ¿Por qué en ocasiones queda materia prima sin reaccionar? ¿Será que en la industria los procesos no están suficientemente estudiados y que por ello se produce la contaminación? De cualquier forma, ¿qué es preferible, mejorar la industria o eliminarla y con ella todas las ventajas que nos aporta? ¿Qué nos cuesta lograr que la industria no contamine? ¿Mucho dinero? Los productos, ¿cuánto costarán? ¿El doble? ¿El triple?

CANTIDAD DE SUSTANCIA DE ELEMENTOS EN UN COMPUESTO

En el capítulo anterior estudiamos cómo obtener la masa molar de un compuesto formado por entidades llamadas "fórmulas" sean moleculares o no. Los químicos utilizamos las fórmulas químicas para expresar la composición de las moléculas o de los compuestos iónicos. Recuerda de capítulos anteriores que los compuestos iónicos no forman moléculas, ya que constituyen cristales formados por iones positivos y negativos.

Por composición entendemos el número y tipo de átomos en un compuesto. Los subíndices de los símbolos elementales en una fórmula hablan del número de átomos de ese elemento presentes en la fórmula.

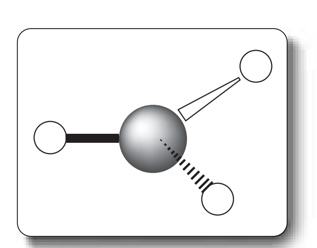


Figura 6.3
La fórmula química nos indica la relación de átomos presentes. En la figura una molécula de amoniaco, NH_3, con tres átomos de hidrógeno y uno de nitrógeno.

Por ejemplo, en la molécula de agua (H_2O) sabemos que hay dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Si tenemos un mol de moléculas de agua, tendremos dos moles de átomos de hidrógeno y un mol de átomos de oxígeno.

El cloruro de sodio se representa como NaCl, lo que nos indica que hay el mismo número de iones cloruro que de iones sodio. Aún cuando en este caso no se forma una molécula porque lo que se tiene es un compuesto iónico, la fórmula nos muestra que en el compuesto habrá igual cantidad de iones de cloro que de sodio. Si tenemos un mol de fórmulas de cloruro de sodio tendremos un mol de iones sodio y un mol de iones cloruro.

Todo compuesto puede representarse por su fórmula química. En general podemos hablar de dos tipos de fórmulas, la mínima y la molecular, aunque hay otras formas de expresión, como ya estudiamos en el capítulo 4.

Fórmula mínima y fórmula molecular

Del capítulo 2 podemos recordar que:

- Una fórmula química expresa las proporciones relativas de los átomos que constituyen el compuesto.
- Una fórmula molecular, además expresa el número de átomos de cada elemento que forman una molécula del compuesto. Solamente se emplea en el caso de que el compuesto esté realmente constituido por moléculas.
- Una fórmula mínima es la reducción de una fórmula molecular a su mínima expresión entera.

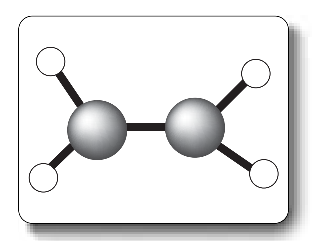


Figura 6.4
La hidrazina está formada por moléculas con fórmula N_2H_4, por lo cual su fórmula mínima es NH_2.

Para muchos compuestos, la fórmula mínima y la molecular son iguales. El agua es un ejemplo. Su fórmula, H_2O, no se puede reducir porque no se puede tener menos de un átomo de oxígeno. Lo mismo ocurre con el amoniaco (NH_3), el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y el metanol (CH_4O), entre otros.

En ocasiones la fórmula molecular de los compuestos de carbono se escribe de manera distinta, con el objeto de señalar el grupo funcional. Por ejemplo, la fórmula molecular del metanol puede escribirse como CH_4O o como CH_3OH. En esta última se indica el grupo funcional alcohol (OH). Esto puede resultar importante cuando se tienen compuestos con la misma fórmula molecular pero distinto grupo funcional. Por ejemplo, la fórmula C_2H_6O puede corresponder a un alcohol o a un éter. Si las fórmulas las escribimos como C_2H_5OH y CH_3OCH_3 entonces sí podemos distinguir entre uno y otro. De cualquier manera, estas fórmulas son moleculares, la única e importante diferencia es que dan un poco más de información. (Ver figura 6.5).

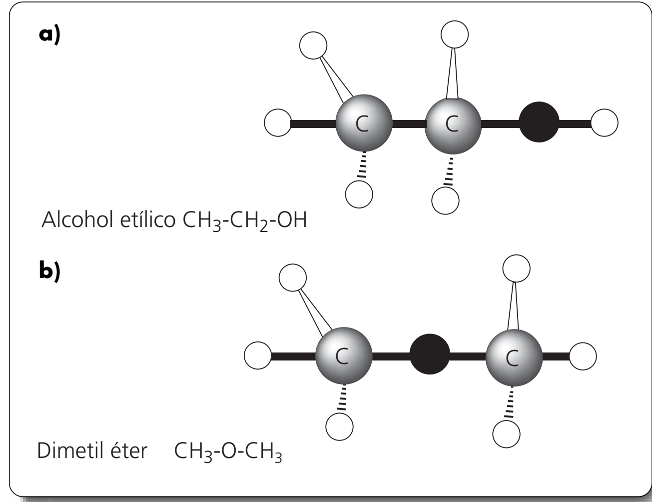
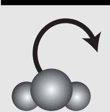


Figura 6.5
La fórmula mínima C_2H_6O corresponde a un alcohol y a un éter, como se observa en el dibujo. **a)** Alcohol etílico **b)** Dimetiléter.



TE TOCA A TI:
La fórmula mínima

Investiga y escribe las fórmulas mínimas de los siguientes compuestos:

- **a)** glucosa
- **b)** sacarosa
- **c)** vitamina C o ácido ascórbico
- **d)** etileno
- **e)** propeno
- **f)** buteno
- **g)** benceno
- **h)** tolueno
- **i)** metano
- **j)** etano
- **k)** propano
- **l)** heptano

Marca las diferencias entre la glucosa, la sacarosa y la vitamina C. Trata de escribir la fórmula estructural de cada una de ellas. ¿Cómo explicas que la sacarosa tenga el doble de átomos de carbono que la glucosa, pero no el doble de átomos de hidrógeno y oxígeno? Si n es el número de carbonos que tiene un alcano lineal, deduce una fórmula mínima general para los alcanos lineales. Haz lo mismo para los alquenos lineales.

Con las fórmulas mínimas y moleculares, ¿se puede obtener el porcentaje en masa de los elementos en la molécula? Explica tu repuesta.

Composición elemental

Con la fórmula química podemos conocer el tipo y el número de átomos que hay en un compuesto. También sabemos la cantidad de sustancia que tenemos de cada elemento presente, si conocemos la cantidad de sustancia del compuesto. Recordemos lo que vimos en el capítulo anterior, para determinar qué otras cosas podemos obtener de las fórmulas químicas.

A estas alturas del libro, ya sabemos cómo obtener cantidad de sustancia a partir de masa, número de átomos a partir de cantidad de sustancia, masa a partir de número de átomos o cualquier otra combinación. En la figura 6.6 se muestra cómo se obtienen estas cantidades.

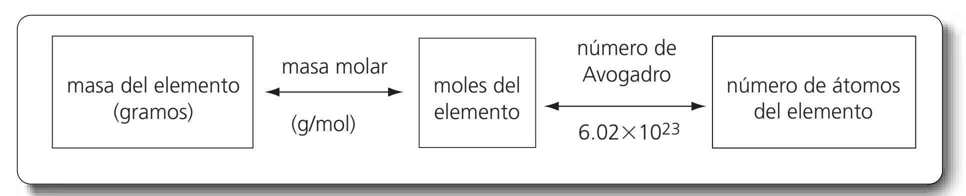


Figura 6.6
Relación entre la masa de un elemento y la cantidad de sustancia del elemento; relación entre la cantidad de sustancia y el número de átomos de un elemento.

Es por ello que, al conocer la fórmula química de un compuesto también podemos determinar su composición en masa o composición elemental.

> La **composición en masa o composición elemental** es el porcentaje en masa de cada elemento en un compuesto o en una especie química.

Para determinar la composición elemental necesitamos fijar una cierta cantidad de compuesto. Por simplicidad, supongamos que tenemos un mol de compuesto. Como la masa de un mol de cualquier compuesto es llamada masa molar, tenemos la cantidad en gramos de la masa molar del compuesto. La cantidad en gramos que tenemos del compuesto es el 100 por ciento de la muestra. También conocemos cuál es la masa de cada uno de los elementos que aparecen en él, ya que sabemos la masa molar y la cantidad de átomos de cada elemento en la fórmula del compuesto. Estos datos nos permiten calcular la relación en porcentaje en masa de cada uno. Con el siguiente ejemplo esto quedará más claro. (Ver figura 6.7).

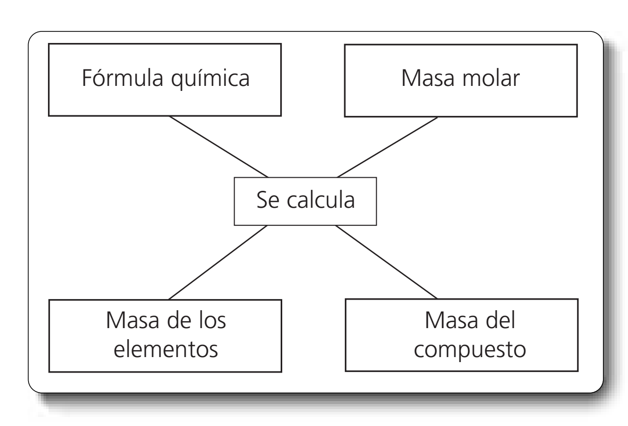


Figura 6.7
Con la fórmula química de un compuesto y las masas molares de los elementos que lo componen, se puede calcular la masa de cada uno de los elementos presentes en el compuesto y la del compuesto mismo.

¿CÓMO SE RESUELVE?:
Composición elemental

La fórmula molecular de la hidracina es N_2H_4. Determina su composición elemental.

Suponemos que tenemos un mol de compuesto. Para determinar la masa molar del compuesto, sumamos las masas molares de todos los átomos que constituyen la molécula o fórmula. Para la hidracina, N_2H_4, la masa molar será:

$$2\,(M_N) + 4\,(M_H) = 2\,(14.007) + 4\,(1.008) = 32.046 \text{ g en un mol de compuesto}$$

La masa de cada uno de los elementos que aparecen en la fórmula se obtiene con la masa molar de cada átomo y el número de esos átomos que aparece en la fórmula. Para ello utilizamos las razones unitarias correspondientes y las multiplicamos por los datos del problema. En nuestro ejemplo, para el nitrógeno multiplicamos el dato (2 moles) por la razón unitaria y obtenemos lo siguiente:

$$m_N = [2 \text{ moles de átomos de N}]\left[\frac{14.007\text{g de N}}{1 \text{ mol de átomos de N}}\right] = 28.014 \text{ g de N}$$

Lo mismo se hace para el hidrógeno:

$$m_H = [4 \text{ moles de átomos de H}]\left[\frac{1.008 \text{ g de H}}{1 \text{ mol de átomos de H}}\right] = 4.032 \text{ g de H}$$

La masa molar del compuesto es el 100%, por lo que la razón unitaria que nos permite calcular el porcentaje en masa para nuestro ejemplo es la siguiente:

$$\left[\frac{100\% \text{ de masa}}{32.046 \text{ g}}\right]$$

Con esto podemos calcular el porcentaje en masa de nitrógeno

$$\%N = 28.014 \text{ g}\left[\frac{100\% \text{ de masa}}{32.046 \text{ g}}\right] = 87.42\%$$

y de hidrógeno

$$\%H = 4.032\text{g}\left[\frac{100\% \text{ de masa}}{32.046\text{g}}\right] = 12.58\%$$

Lo que estos números significan es que, en una muestra de 100 g de hidracina tendremos 87.42 g de nitrógeno (87.42%) y 12.58 g de hidrógeno (12.58%). La suma de ambos porcentajes (87.42% + 12.58%) es igual al 100%. (Ver figura 6.8).

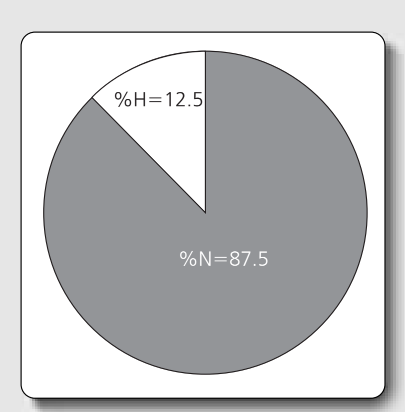


Figura 6.8
Representación de la composición elemental de la hidracina.

Si calculamos el porcentaje en masa de la hidracina, pero ahora utilizamos la fórmula mínima (NH_2), obtendremos lo siguiente:

$$(M_N) + 2\,(M_H) = (14.007) + 2\,(1.008) = 16.023 \text{ g en un mol de fórmulas mínimas}$$

$$m_N = [1 \text{ mol de átomos de N}]\left[\frac{14.007\text{g deN}}{1 \text{ mol de átomos de N}}\right] = 14.007 \text{ g de N}$$

$$m_H = [2 \text{ moles de átomos de H}]\left[\frac{1.008 \text{ g de H}}{1 \text{ mol de átomos de H}}\right] = 2.016 \text{ g de H}$$

La masa total del compuesto ahora es 16.023 g, por lo que la razón unitaria que nos permite calcular el porcentaje en masa para nuestro ejemplo es la siguiente:

$$\left[\frac{100\% \text{ de masa}}{16.023 \text{ g}}\right]$$

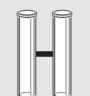
Con esto podemos calcular el porcentaje en masa de nitrógeno

$$\%N = 14.007 \text{ g}\left[\frac{100\% \text{ de masa}}{16.023 \text{ g}}\right] = 87.42\%$$

y de hidrógeno

$$\%H = 2.016 \text{ g}\left[\frac{100\% \text{ de masa}}{16.023 \text{ g}}\right] = 12.58\%$$

La fórmula mínima y la fórmula molecular dan los mismos resultados de composición elemental. Esto se debe a que ambas fórmulas expresan la composición de un compuesto, por lo que la composición elemental es la misma, no importa cuál de las dos fórmulas utilicemos para determinarla.



HERRAMIENTA:

Razones unitarias y razones básicas

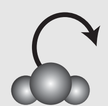
Esta herramienta es un recordatorio de dos conceptos importantes que surgieron en el capítulo anterior.

Una razón básica es el cociente entre dos cantidades que están relacionadas de alguna manera. Por ejemplo:

$$\left[\frac{2 \text{ moles de átomos de hidrógeno}}{1 \text{ mol de moléculas de agua}}\right]$$

Una razón unitaria es el cociente entre dos cantidades que son equivalentes. Por ejemplo:

$$\left[\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ partículas}}{1 \text{ mol de partículas}}\right]$$



TE TOCA A TI:

Composición elemental

La vitamina C o ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) ayuda a prevenir la enfermedad conocida como escorbuto y su consumo protege contra los resfriados comunes. Calcula la composición elemental de la vitamina C a partir de su fórmula química.



Figura 6.9
Las naranjas, los limones y las guayabas contienen grandes cantidades de vitamina C.

Composición elemental y fórmula mínima

El procedimiento utilizado para determinar la composición elemental puede invertirse y con ello obtener la fórmula mínima a partir de la composición elemental.

Supongamos un compuesto cuyo análisis elemental muestra que tiene 3.08% en masa de hidrógeno (H), 31.61% en masa de fósforo (P) y 65.31% en masa de oxígeno (O). La suma es 100%. Para calcular la masa de cada elemento presente tenemos que tomar una muestra del compuesto y conocer su masa. Supongamos que tenemos 100 g de compuesto. En esta muestra habrá las siguientes masas de cada elemento, obtenidas a partir de sus porcentajes:

hidrógeno	3.08 g
fósforo	31.61 g
oxígeno	65.31 g

Cabe resaltar que la masa total del compuesto (100 g) la escogimos de manera arbitraria. Podríamos haber seleccionado cualquier otro valor y con ello calcular los porcentajes de cada elemento. La ventaja de utilizar 100 g como masa total es aprovechar directamente que los datos están dados en porcentajes.

Una vez que tenemos la masa de cada elemento en el compuesto, podemos calcular la cantidad de sustancia de cada uno, como se indica a continuación

$$n_H = [3.08 \text{ g de H}]\left[\frac{1 \text{ mol de átomos de H}}{1.008 \text{ g de H}}\right] = 3.055 \text{ moles de átomos de H}$$

$$n_P = [31.61 \text{ g de P}]\left[\frac{1 \text{ mol de átomos de P}}{30.974 \text{ g de P}}\right] = 1.021 \text{ moles de átomos de P}$$

$$n_O = [65.31\text{g de O}]\left[\frac{1 \text{ mol de átomos de O}}{15.999 \text{ g de O}}\right] = 4.082 \text{ moles de átomos de O}$$

Con estos datos, podríamos escribir la fórmula del compuesto como $H_{3.055}P_{1.021}O_{4.082}$, la cual nos daría la relación de los elementos presentes en el compuesto. Sin embargo, en las fórmulas químicas se utilizan números enteros, debido a que representan el número de átomos o moles de átomos. Como los átomos no pueden ser fraccionarios, en las fórmulas tenemos que utilizar números enteros. Para obtener los subíndices como números enteros, lo que hacemos es dividirlos a todos entre el número más pequeño de ellos. Con esto no se afecta la relación, porque todos ellos serán divididos por el mismo valor. En nuestro ejemplo, el número más pequeño es 1.021. Corresponde a la cantidad de sustancia de fósforo y nos indica que el fósforo es el que está en menor cantidad. Hacemos las siguientes operaciones:

$$\text{H: }\left[\frac{3.055 \text{ átomos de H}}{1.021 \text{ átomos de P}}\right] = 2.99 \text{ átomos de H por cada átomo de P}$$

$$\text{P: }\left[\frac{1.021 \text{ átomos de P}}{1.021 \text{ átomos de P}}\right] = 1.00$$

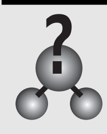
$$\text{O: }\left[\frac{4.082 \text{ átomos de O}}{1.021 \text{ átomos de P}}\right] = 3.99 \text{ átomos de O por cada átomo de P}$$

La razón de hacer estos cocientes es obtener el número de átomos de hidrógeno y oxígeno que se tienen por cada átomo de fósforo, ya que el fósforo es el que se encuentra en menor cantidad. Observa que la fórmula química siempre nos revela cantidades relativas de los átomos presentes.



Figura 6.10
El ácido fosfórico es un ingrediente de detergentes, fertilizantes y pastas dentales.

Los resultados indican que tenemos tres moles de átomos de H y cuatro moles de átomos de O por cada mol de átomos de P. La fórmula mínima queda entonces como H_3PO_4, que es la fórmula del ácido fosfórico, un importante componente de algunos fertilizantes, de la pasta dental y de los detergentes.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Fórmula mínima

Una muestra de un compuesto tiene 47.98% de Zn y 52.02% de Cl. Determina la fórmula mínima.

Para determinar la fórmula mínima, suponemos una masa total de 100 g, de los cuales 47.98 g son de Zn y 52.02 g son de Cl, de acuerdo a los porcentajes en masa. A partir de la masa de cada elemento, obtenemos la cantidad de sustancia de cada elemento que tiene el compuesto:

$$n_{\text{Zn}} = 47.98 \text{ g de Zn}\left[\frac{1 \text{ mol de átomos de Zn}}{65.37 \text{ g de Zn}}\right] = 0.734 \text{ moles de átomos de Zn}$$

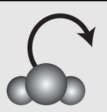
$$n_{\text{Cl}} = 52.02 \text{ g de Cl}\left[\frac{1 \text{ mol de átomos de Cl}}{35.453 \text{ g de Cl}}\right] = 1.467 \text{ moles de átomos de Cl}$$

Dividimos estos números por entre el más pequeño, para obtener átomos de cloro por cada átomo de Zn:

$$\text{Para el Zn:}\left[\frac{0.734}{0.734}\right] = 1.0 \quad \text{Para el Cl:}\left[\frac{1.467}{0.734}\right] = 1.998 \text{ átomos de Cl por cada átomo de Zn}$$

Con esto, la fórmula mínima es $ZnCl_2$.

Cabe resaltar que los datos del problema pueden indicarse en unidades de masa directamente, no como porcentajes. La fórmula mínima en estos casos se determina de la misma forma, tan sólo nos evitamos el paso de transformar los porcentajes en masa a gramos. Para este ejemplo, si los datos hubieran sido que se tienen 47.98 g de Zn y 52.02 g de Cl, transformamos estas unidades de masa en cantidad de sustancia y de ahí obtenemos la fórmula mínima de igual forma.



TE TOCA A TI:
La fórmula mínima y la composición elemental

1) Una muestra de 2.5 g de un compuesto tiene 3.08% de hidrógeno (H), 31.61% de fósforo (P) y 65.31% de oxígeno (O). Determina la fórmula mínima. Nota que este compuesto es el ácido fosfórico que calculamos en un ejemplo anterior, sólo que ahora la masa total del compuesto es 2.5 g y no 100 g como supusimos en el ejemplo. Compara la fórmula mínima que obtienes con estos datos, con la fórmula mínima que obtuvimos anteriormente.

2) El análisis elemental de un compuesto indica que se tiene 40.92% de C, 4.58% de hidrógeno y 54.50% de oxígeno. Determina la fórmula mínima. El compuesto es el ácido ascórbico o vitamina C.

En ocasiones, como en el ejemplo de la vitamina C del TE TOCA A TI anterior, es un poco más difícil llegar a obtener números enteros. Si hiciste el ejercicio anterior, habrás notado que después de dividir entre el número más pequeño obtienes lo siguiente:

$$\text{C: } \left[\frac{3.407}{3.406}\right] = 1.00 \text{ átomos de C/átomo de O}$$

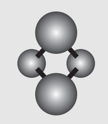
$$\text{H: } \left[\frac{4.54}{3.406}\right] = 1.33 \text{ átomos de H/átomo de O}$$

$$\text{O: } \left[\frac{3.406}{3.406}\right] = 1.00$$

Ahora tenemos que convertir 1.33 en un número entero. Ya no podemos dividir por entre el más pequeño, porque es igual a 1 y esto no nos resuelve el problema. Podemos multiplicar por un mínimo común múltiplo, es decir, por el número más pequeño con el cual, al multiplicar, se obtengan números enteros. Para este ejemplo, este número es el 3, ya que $2(1.33) = 2.66$ está lejos de ser entero, pero $3(1.33) = 3.99$ lo podemos aproximar fácilmente a 4. Multiplicamos todos los subíndices por 3 y obtenemos $C_3H_4O_3$ como fórmula mínima.

Para determinar la fórmula mínima a partir de la composición elemental de un compuesto, se pueden seguir los siguientes pasos:

- Cuando no se indica la masa de la muestra, supón una masa total de compuesto. Lo más conveniente es que la masa total sea igual a 100 g.
- Calcula la masa de cada elemento presente en el compuesto a partir del porcentaje. Este paso no es necesario cuando se conoce la masa de cada elemento presente en el compuesto.
- Calcula la cantidad de sustancia de cada elemento presente en el compuesto, para lo cual se utilizan las masas molares como razones unitarias.
- Si la cantidad de sustancia de cada elemento en el compuesto no es un número entero, divídelo entre el más pequeño de los valores.
- Si aún así no todos los números son enteros, multiplica por un común múltiplo a todos los valores, para obtener números enteros.



EN EQUIPO:

¿Fórmula mínima o composición elemental?

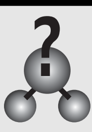
La fórmula mínima se utiliza para determinar la composición elemental. Con la composición elemental se puede determinar la fórmula mínima. De esta forma las dos están íntimamente relacionadas. Dividan al grupo en dos equipos. Uno de los grupos desarrolle una presentación en la que expliquen el concepto de fórmula mínima a partir de la composición elemental. El otro equipo desarrollará una presentación en la que explique la composición elemental a partir de la fórmula mínima. Hagan una exposición ante el grupo de cada una de las presentaciones y organicen un debate en el que se discuta cómo es mejor explicar cada uno de los temas. Históricamente, ¿qué concepto creen que se desarrolló primero, el de fórmula mínima o el de composición elemental? Explica tu respuesta.

Composición elemental y fórmula molecular

La fórmula que se obtiene a partir del análisis elemental es siempre la fórmula mínima, debido a que los coeficientes en la fórmula siempre se reducen a su número entero más pequeño. Para obtener la fórmula molecular necesitamos conocer la masa molar del compuesto y la fórmula mínima, que podemos determinar a partir de la composición elemental.

La masa molar de un compuesto tiene que ser un múltiplo entero de la masa molar de su fórmula mínima, ya que la fórmula molecular es un múltiplo entero de la fórmula mínima. En el caso de la hidracina, su fórmula mínima NH_2 se obtuvo dividiendo por entre dos la fórmula molecular N_2H_4. Las masas molares de cada fórmula son 16.026 y 32.052 g/mol respectivamente, es decir, una es el doble de la otra.

Experimentalmente existen formas de conocer la masa molar de compuestos desconocidos. Esto lo veremos un poco más adelante en el libro (en el capítulo 11, por ejemplo, cuando desarrollemos las propiedades coligativas).



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Fórmula molecular

La fórmula mínima de un compuesto es $C_3H_4O_3$ y su masa molar es igual a 176.12 g/mol. Determina su fórmula molecular.

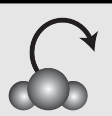
Como la masa molar de la fórmula molecular es un múltiplo de la masa molar de la fórmula mínima, lo primero que hacemos es determinar la masa molar de la fórmula mínima.

$$3(12.011) + 4(1.008) + 3(15.999) = 88.062 \text{ g/mol}$$

Para saber cuántas veces es mayor la masa molar de la fórmula molecular con respecto a la masa molar de la fórmula mínima, dividimos una por entre la otra de la siguiente forma:

$$\frac{176.12}{88.062} = 1.999$$

Esto quiere decir que la fórmula molecular es el doble de la fórmula mínima, con lo que la fórmula molecular será $C_6H_8O_6$.



TE TOCA A TI:
Composición elemental y fórmula molecular

Una muestra de 5.7 g de un compuesto tiene 85.62% de C y 14.38% de H. Su masa molar es igual a 98.182 g/mol. Determina la fórmula mínima y la fórmula molecular del compuesto.

Otros cálculos con la composición elemental



Figura 6.11
Minero dentro de una mina.

En ocasiones resulta importante conocer la masa de determinado elemento que se puede obtener de un compuesto, sobretodo en la industria minera, donde los minerales contienen al metal en forma de un compuesto, y lo que interesa es extraer el metal del mineral. (Ver figura 6.11).

Por ejemplo, la calcopirita, el principal mineral de cobre, contiene además hierro y azufre. Su fórmula química es $CuFeS_2$. Si de una mina se extraen $4.5\text{x}10^3$ kg de mineral, ¿cómo saber cuánto cobre y cuánto hierro se puede extraer?

Con la fórmula del compuesto sabemos la proporción de cobre y hierro que tenemos, pues podemos calcular el porcentaje en masa de estos elementos en el compuesto. Para este ejemplo podemos calcular la masa molar del compuesto, la del cobre y la del hierro.

La masa molar del compuesto es:

$$(63.546) + (55.847) + 2(32.06) = 183.513 \text{ g/mol}$$

De esa masa total, 63.546 g son de cobre y 58.847 g son de hierro. Estas cantidades representan los siguientes porcentajes en masa:

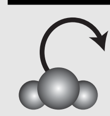
$$\text{Para el Cu: } 63.546 \text{ g} \left[\frac{100\% \text{ de masa}}{183.513 \text{ g}}\right] = 34.63\%$$

$$\text{Para el Fe: } 55.847 \text{ g} \left[\frac{100\% \text{ de masa}}{183.513 \text{ g}}\right] = 30.43\%$$

Con estos datos y el valor de la masa de la muestra, tenemos lo que se obtendrá de cobre y de hierro de la forma siguiente:

$$\text{Para el Cu: } 34.63\% \left[\frac{4.5 \times 10^3 \text{kg}}{100\%}\right] = 1.558 \times 10^3 \text{ kg}$$

$$\text{Para el Fe: } 30.43\% \left[\frac{4.5 \times 10^3 \text{kg}}{100\%}\right] = 1.369 \times 10^3 \text{ kg}$$



TE TOCA A TI:
Cantidad de metal en un mineral

1. La hematita es un mineral de hierro. Su fórmula química es Fe_2O_3. En una mina se extraen 7.8×10^4 kg de mineral mensualmente. Calcula la cantidad de hierro que se obtiene de la mina en un año.
2. Calcula la cantidad de pirolusita (MnO_2) que se tiene que extraer de una mina, si se quieren obtener 2.3×10^3 kg de manganeso.



QUÍMICA IBEROAMERICANA:
La fórmula de la nicotina

Colaboración de José Antonio Chamizo[1]



Figura 6.12 José Antonio Chamizo en la UNAM.

Vicente Ortigosa, originario de Tepic (que en aquel entonces correspondía a la Intendencia de Guadalajara y que llegó a ser un importante productor de tabaco) se matriculó en la Universidad de Giessen, Alemania, el 29 de octubre de 1839, allí estudió hasta 1842, realizando su tesis titulada *Sobre la composición de la nicotina y de algunos de sus compuestos*, bajo la dirección de Justus von Liebig, un reconocido químico alemán del siglo XIX. (Ver figura 6.13).

El laboratorio donde Ortigosa realizó sus investigaciones estaba catalogado en su tiempo como el mejor del mundo. Afortunadamente hay una litografía que lo describe con sumo cuidado, en la que aparece él mismo.



Figura 6.13 Litografía del laboratorio de Justus von Liebig. Vicente Ortigosa es el primero de la izquierda.

[1] Profesor de carrera de la Facultad de Química de la UNAM, en México. Extraído del capítulo "La nicotina del tabaco, algo de la química del siglo XIX", págs. 138-183 del libro *Estampas de la ciencia I*, Colección "La ciencia para todos", Núm. 173, FCE, México, 1999.

Muchas de las investigaciones que allí se realizaban estaban enmarcadas en lo que hoy conocemos como análisis químico, del cual Berzelius fue un gran impulsor. En su tratado podemos leer, como seguramente lo hizo Ortigosa:

> Antes de estudiar la composición de los cuerpos es necesario determinar por medio del análisis, del mismo modo que en la química mineral, el número y la cantidad relativa de los elementos y además la masa... del compuesto orgánico... Si el análisis es exacto, no hay duda de que se puede calcular el número de los átomos que corresponden a la cantidad hallada de los elementos; pero esto no nos prueba que el peso que resulte sea el verdadero; la masa (molecular) real puede ser dos, tres o más veces mayor que la obtenida por medio del cálculo.
>
> Además, si el compuesto contiene un número grande de átomos de carbono y de hidrógeno en comparación con el número de átomos de hidrógeno o de nitrógeno, tampoco se puede hacer un cálculo exacto por medio de los resultados de análisis; porque es necesario comprobar cada análisis, repitiendo los ensayos, los cuales dan ordinariamente algunas pequeñas diferencias relativas a las cantidades que se han hallado de los elementos.

En 1842, año en el que el presidente Santa Anna enterraba, con todos los honores en la ciudad de México, su pierna perdida años atrás en la invasión francesa de Veracruz; época también en la que seguía siendo generalizada la confusión entre átomos y moléculas. Ortigosa fue el primero en aislar y analizar el principio activo del tabaco, la nicotina, y proponer a partir de sus resultados (73.35% de carbono, 9.6% de hidrógeno y 17.1% de nitrógeno) que su fórmula mínima era $C_{10}H_{16}N_2$. Hoy sabemos que la fórmula correcta es $C_{10}H_{14}N_2$, a la que corresponde la estructura de la figura 6.14.

La diferencia en sólo dos átomos de hidrógeno se debe a un error en el análisis. Berzelius, en términos generales, advertía que esto podía suceder. Hoy sabemos que las cantidades correctas son 74.03 % de carbono, 8.7 % de hidrógeno y 17.3 % de nitrógeno.

Los trabajos de Ortigosa, publicados en el *Liebeg Annalen,* fueron las primeras investigaciones de química orgánica realizadas por un latinoamericano y publicadas en una revista científica de la más alta calidad. De hecho, Ortigosa es el primer mexicano doctorado en química en Europa, y seguramente también el primer americano en hacerlo.

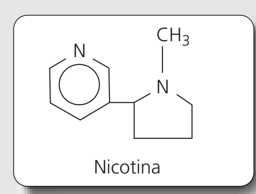


Figura 6.14
Fórmula estructural de la nicotina.

DESCÚBRELO TÚ: **Fórmulas químicas**

¿Cuál es la fórmula del producto formado?

Material

- Un trozo de lámina de cobre
- Un trozo de alambre de cobre
- Un matraz Erlenmeyer de 250 mL, perfectamente limpio y seco, con un tapón de hule
- Aproximadamente 0.05 g de yodo
- Ácido clorhídrico concentrado
- Tiosulfato de sodio al 10 %
- Mechero con manguera
- Tripié con tela de asbesto

Procedimiento

Limpia perfectamente la lámina de cobre remojándola unos minutos en ácido clorhídrico concentrado. Enjuágala, sécala y pésala. Anota el valor obtenido (M_1) en una tabla como la tabla 6.1

Tabla 6.1
Registro de resultados

M_1	M_2	M_3	Cantidad de sustancia de yodo	Cantidad de sustancia de Cu	Fórmula

Coloca el yodo en el matraz Erlenmeyer. Ata la lámina de cobre con el alambre de cobre. Introduce la lámina al matraz. Sujeta el alambre al colocar el tapón de tal forma que la lámina quede suspendida como se ve

en la figura de la reacción 1 del DESCÚBRELO TÚ: Tipos de reacciones del capítulo anterior.

Calienta el matraz suavemente durante dos minutos y deja enfriar durante otros dos minutos. Pesa la lámina de cobre. Este peso corresponde a M_2. ¿Qué representa la cantidad M_2-M_1?

Desprende el producto formado sobre la lámina, lavándola con una disolución de tiosulfato de sodio al 10%. Enjuaga perfectamente la lámina, sécala y vuélvela a pesar. Este peso corresponde a M_3. ¿Qué representa la cantidad M_3-M_1?

Con la información que tienes calcula la cantidad de sustancia del yodo y del cobre que participaron en la reacción, y una vez que las conozcas deduce la fórmula del compuesto formado.

¿Cuál es la fórmula del producto formado?

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

En el capítulo anterior estudiamos la reacción química, su representación (la ecuación química) y aprendimos a balancear las ecuaciones, con el objeto de cumplir con la ley de la conservación de la materia. Ahora ya sabemos cómo calcular una composición elemental y como deducir una fórmula mínima y una fórmula molecular. Con todo esto en nuestras manos, podremos trabajar para responder algunas de las preguntas que se hacían con escepticismo al principio de este capítulo.

Es de fundamental interés para las personas que hacen química saber cuánto se produce en una reacción química o qué cantidad de reactivos se necesitan para obtener la cantidad deseada de productos. En la industria, cualquiera que ésta sea, es necesario conocer cuánto se necesita y cuánto se produce de determinados compuestos. Esto es, en unas cuantas palabras, poder interpretar a la reacción química de manera cuantitativa, con cantidades. (Ver figura 6.15).

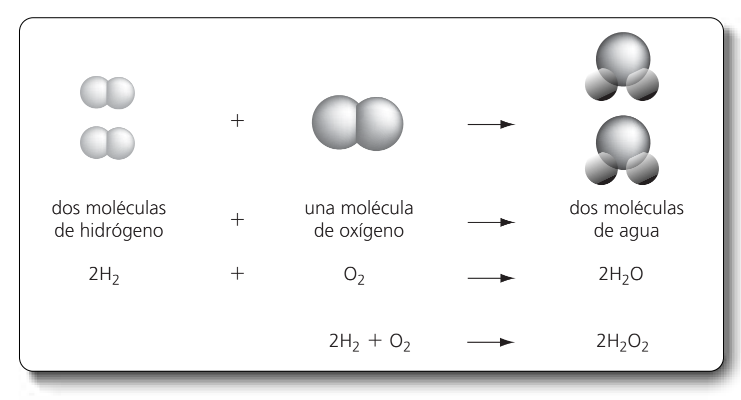


Figura 6.15
La ecuación química es una representación de la reacción. Es importante poder cuantificar.

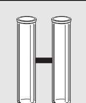
A la rama de la química que se encarga del estudio cuantitativo de los reactivos y productos que participan en una reacción se le llama **estequiometría**. La palabra estequiometría deriva de dos palabras griegas: *stoicheion*, que significa elemento, y *metron* que significa medida.

La **estequiometría** es el estudio cuantitativo de los reactivos y los productos en una reacción química.

La cantidad de reactivos y productos que participan en una reacción química se puede expresar en unidades de masa, de volumen o de cantidad de sustancia. Sin embargo, para hacer cálculos en una reacción química es más conveniente utilizar la cantidad de sustancia. Recordarás del capítulo anterior que los coeficientes estequiométricos en una ecuación química se pueden interpretar como la cantidad de cada sustancia en la reacción, por lo que el mol es la unidad adecuada para trabajar con la ecuación química.

Los coeficientes estequiométricos obtenidos al balancear la ecuación, nos permiten conocer la cantidad de productos a partir de cierta cantidad de reactivos, o viceversa. Para poder trabajar con la ecuación química, definimos las razones estequiométricas.

Una **razón estequiométrica** es un parámetro constante y universal para cada par de participantes en la reacción. Se obtiene con el cociente entre dos coeficientes estequiométricos.



HERRAMIENTA:
Razones estequiométricas

Las razones estequiométricas son parámetros constantes y universales para cada par de participantes en la reacción. Para obtenerlos hay que tener las ecuaciones químicas balanceadas.

Por ejemplo, en la siguiente ecuación

$$2CO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g)$$

la razón estequiométrica entre el monóxido de carbono (CO) y el oxígeno (O_2) es

$$\left[\frac{2 \text{ moles de CO}}{1 \text{ mol de } O_2}\right]$$

La razón indica las moles de monóxido de carbono que se requieren para reaccionar con un mol de oxígeno. Para la misma reacción, se pueden construir las razones estequiométricas siguientes. Esto indica que se obtienen 2 moles de CO_2 por 2 moles de CO, o por una mol de O_2.

$$\left[\frac{2 \text{ moles de CO}}{2 \text{ moles de } CO_2}\right] \qquad \left[\frac{1 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ moles de } CO_2}\right]$$

Esto indica que se obtuvieron 2 moles de CO_2 por cada mol de CO, o por una mol de O_2.

Es importante señalar que las razones estequiométricas surgen de los coeficientes que se utilizaron para balancear la ecuación. Las ecuaciones químicas tienen que estar balanceadas para cumplir con la ley de la conservación de la materia. Por esta razón, si la ecuación química está mal balanceada, no será una representación adecuada de la reacción, las razones estequiométricas estarán equivocadas y también todo lo que podamos calcular con ellas.

El primer paso de cualquier cálculo estequiométrico es escribir la ecuación química correctamente balanceada. Por ejemplo, tenemos la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno. La ecuación química correctamente balanceada es la siguiente:

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (l)$$

El segundo paso es calcular las cantidades de sustancia presentes en unidades de cantidad de sustancia (moles). De esta forma podremos analizar la reacción solamente en términos de estas unidades. En nuestro ejemplo, supongamos que tenemos 4.5 g de H_2. Calculamos la cantidad de sustancia de H_2, con el empleo de su masa molar:

$$n_{H_2} = 4.5 \text{ g de } H_2 \left[\frac{1 \text{ mol de } H_2}{2.016 \text{ g de } H_2}\right] = 2.232 \text{ moles de } H_2$$

Si ahora queremos determinar cuánto oxígeno necesitamos y cuánta agua se produce en la reacción, el tercer paso es utilizar adecuadamente las razones estequiométricas correspondientes

$$n_{O_2} = 2.232 \text{ moles de } H_2 \left[\frac{1 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ moles de } H_2}\right] = 1.116 \text{ moles de } O_2$$

$$n_{H_2O} = 2.232 \text{ moles de } H_2 \left[\frac{2 \text{ moles de } H_2O}{2 \text{ moles de } H_2}\right] = 2.232 \text{ moles de } H_2O$$

Esto significa que 2.232 moles de H_2 necesitan 1.116 moles de O_2 para reaccionar y producen 2.232 moles de H_2O.

Una vez que tenemos la cantidad de las sustancias que no conocíamos, podemos calcular su masa mediante las masas molares. La masa molar del O_2 es 31.998 g/mol y la del H_2O es 18.015 g/mol, con lo cual tenemos lo siguiente

$$m_{O_2} = 1.116 \text{ moles de } O_2 \left[\frac{31.998 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} \right] = 35.709 \text{ g de } O_2$$

$$m_{H_2O} = 2.232 \text{ moles de } H_2O \left[\frac{18.015 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ mol de } H_2O} \right] = 40.209 \text{ g de } H_2O$$

Ahora sabemos que 4.5 g de H_2 necesitan 35.709 g de O_2 para reaccionar y producir 40.209 g de H_2O.

Dos cosas importantes. La primera es que la cantidad de sustancia se expresa en moles, con lo cual nos evitamos el segundo paso en el cálculo. La segunda es que en ocasiones no es necesario expresar la masa de las sustancias desconocidas, puede ser mejor tenerlas como cantidad de sustancia. Por estas razones, podemos decir que tenemos tres tipos de cálculos estequiométricos, los que parten de cantidad de sustancia y nos llevan a cantidad de sustancia, los que parten de la masa y nos llevan a cantidad de sustancia, y los que parten de cantidad de sustancia y nos llevan a masa, como se indica en la figura 6.16.

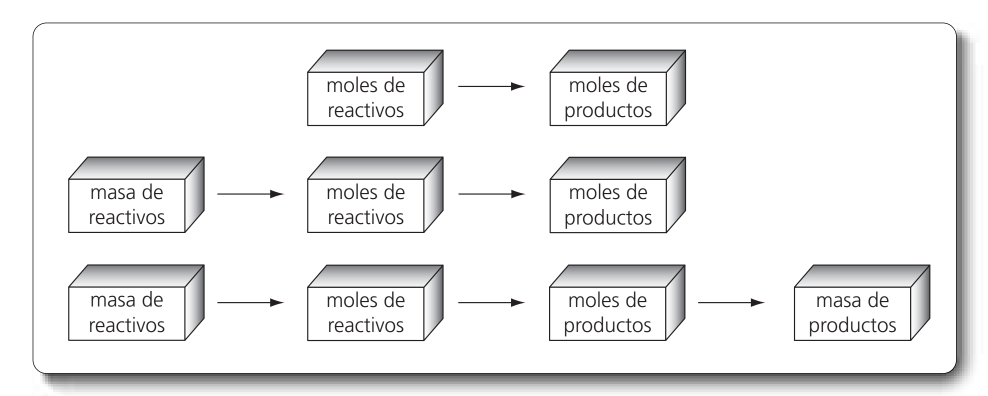


Figura 6.16
Las tres clases de cálculos estequiométricos.

Para realizar cálculos estequiométricos se pueden seguir los siguientes pasos:

- Escribe las fórmulas correctas de reactivos y productos, y balancea la reacción química.
- Cuando sea necesario, calcula la cantidad de sustancia a partir de la masa de las sustancias cuyos datos estén dados en el problema.
- Utiliza las razones estequiométricas para calcular la cantidad de las sustancias que deseas conocer.
- Con la cantidad de sustancia y las masas molares de las sustancias puedes calcular la masa de las mismas.
- Siempre analiza tu resultado y pregúntate si es razonable o no. Cuando el resultado sea descabellado, revisa tus cálculos.

DESCÚBRELO TÚ:
La conservación de la materia

¿Puedes demostrar que la materia se conserva?

Es posible, según la ley de la conservación de la materia efectuar múltiples transformaciones químicas sucesivas, sobre una muestra de cobre metálico, hasta llegar a obtener la misma masa inicial de metal.

Material

- Una cantidad desconocida de cobre metálico
- Ácido nítrico concentrado
- NaOH concentración 6M (25%)
- H_2SO_4 concentración 3M
- Granalla de Zn
- Matraces Erlenmeyer
- Vasos de precipitados de 250 mL
- Embudo y papel filtro
- Mechero con manguera
- Tripié y tela de asbesto
- Probeta o pipeta graduada
- Trampa para recolectar gases (tapón horadado con tubo de vidrio doblado, vaso de precipitados de 250 mL con una disolución 0.1 M de KOH)

Procedimiento

1. Coloca el cobre metálico en un matraz Erlenmeyer de 250mL. Coloca el matraz en una campana de extracción y añade poco a poco y ***con mucho cuidado*** ácido nítrico concentrado. Después de añadir el ácido y cuando se empieza a desprender el gas, tapa el matraz con el tapón de la trampa para gases y deja que el gas salga hacia la disolución de KOH. Cuando deja de salir gas, y si todavía no se disuelve todo el cobre, agrega más ácido nítrico y repite las operaciones hasta que el Cu se disuelva por completo. Se desprende NO_2 que es un gas pardo-rojizo muy tóxico, por lo que es importante "atraparlo".

   Escribe la ecuación balanceada de la reacción entre el cobre y el ácido nítrico. Ésta es una reacción de óxido-reducción. Identifica en los reactivos a la especie oxidante y a la reductora, y en los productos a la especie que se oxidó y a la que se redujo.
2. Mide con precisión el volumen de la disolución obtenida en el matraz en la reacción anterior. Toma una alícuota de 10 mL y colócala en un vaso de precipitados de 250 mL. Añade aproximadamente 30 mL de agua y 5 mL de NaOH 6M. Deja asentar el precipitado y si la disolución no se ha decolorado por completo, agrega un poco más de NaOH hasta que la decoloración sea completa.

   Escribe y balancea la ecuación de la reacción de precipitación.
3. Calienta la muestra hasta que todo el precipitado se convierta en el óxido cúprico, que es de color negro.

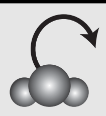
   Escribe balanceada la ecuación de la reacción de obtención del CuO.
4. Filtra el precipitado negro y lávalo tres veces con 10 mL de agua destilada. Añade sobre el filtro, poco a poco y ***con mucho cuidado***, H_2SO_4 3M hasta que todo el precipitado reaccione disolviéndose.

   Escribe balanceada la ecuación de la reacción del óxido cúprico con el ácido sulfúrico.
5. A la disolución anterior añádele una o dos granallas de cinc previamente pesadas y deja que la reacción sea completa. Si la disolución sigue presentando color azul, añade otro poco de cinc previamente pesado. Es importante que conozcas la cantidad total de cinc que agregaste.

   En este paso se llevan a cabo dos reacciones de óxido-reducción. En ambas el reductor es el cinc. Escribe balanceadas las ecuaciones para cada una de las reacciones. Identifica a la especie oxidante en los reactivos, así como a la especie reducida y a la oxidada en los productos.
6. Filtra el cobre metálico obtenido, lávalo varias veces con agua destilada y ponlo a secar en la estufa hasta que se registre peso constante.

   Realiza los cálculos necesarios para conocer la masa inicial de la muestra de cobre.

¿Puedes demostrar que la materia se conserva?



TE TOCA A TI:
Masa y cantidad de sustancia

Con los datos obtenidos en el DESCÚBRELO TÚ anterior, calcula:

1. La masa de ácido nítrico que reaccionó con el cobre y la cantidad de sustancia de NO_2 producida en el paso 1.
2. La masa de hidróxido cúprico producido en el paso 2, y la cantidad de sustancia de NaOH consumida.
3. La cantidad de sustancia de óxido cúprico y de agua que se forman en el paso 3.
4. La masa de ácido sulfúrico que se necesitó para disolver el óxido cúprico en el paso 4.
5. La masa de cinc que se empleó en la reducción del cobre, y la cantidad de sustancia de gas hidrógeno que se produjo en el paso 5.

Investiga que se produce cuando se "atrapa" el gas en la disolución de KOH. Relaciona los productos formados en esta reacción con los compuestos que se utilizan como fertilizantes, y determina si lo que obtienes al atrapar NO_2 se puede utilizar como fertilizante.

Óxidos del azufre en la atmósfera



Figura 6.17
Los compuestos de azufre se producen durante las erupciones volcánicas.

Ciertos compuestos que contienen azufre están presentes en la atmósfera. Las principales fuentes naturales de los compuestos que contienen azufre son la descomposición de la materia orgánica, la emisión de gases volcánicos y los incendios forestales. (Ver figura 6.17).

Los compuestos de azufre se encuentran entre los gases más contaminantes, desagradables y peligrosos. El dióxido de azufre (SO_2) es uno de los principales. Algunas actividades humanas, como la combustión de combustibles fósiles, han contribuido a aumentar la cantidad de compuestos de azufre de la atmósfera con lo cual se ha generado un grave problema de contaminación.

De forma simplificada, la reacción de formación de SO_2 se representa con la ecuación química siguiente:

$$S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$$

El azufre forma parte del combustible, ya sea carbón o petróleo. Cuando se produce la combustión se forma el dióxido de azufre. Mientras más azufre contenga el combustible, mayor será la emisión de SO_2.



Figura 6.18
El contenido de azufre en el petróleo determina su precio. El petróleo con menos cantidad de azufre está mejor cotizado.

Algunos tipos de petróleo, como el que proviene del Oriente Medio, son relativamente bajos en azufre, mientras que el de Venezuela tiene un contenido de azufre relativamente elevado, lo que claramente se relaciona con el precio. Está mejor cotizado el petróleo que contiene menos azufre debido a que contamina menos.

El SO_2 causa graves daños a la salud y a los inmuebles, pero no todo el perjuicio es causado por el SO_2. Uno de sus derivados, el SO_3 que se forma por la oxidación del SO_2, es uno de los principales actores. La oxidación del dióxido de azufre está representada con la ecuación química siguiente:

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ SO_3\ (g)$$

El SO_3 que se forma cuando el SO_2 se oxida, se puede disolver en gotas de agua. Lo que se forma es ácido sulfúrico (H_2SO_4), como se observa a continuación

$$SO_3\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4\ (ac)$$

La presencia de H_2SO_4 en la atmósfera es la responsable en gran parte de la lluvia ácida. La lluvia ácida corroe muchos materiales de construcción. Ciertos monumentos



Figura 6.19
Las estatuas de mármol se destruyen por la reacción entre los carbonatos que contienen y los ácidos contaminantes.

históricos, formados por mármol o piedra caliza ($CaCO_3$), también se ven afectados por la lluvia ácida, ya que se llevan a cabo reacciones como la siguiente:

$$H_2SO_4\ (ac) + CaCO_3\ (s) \rightarrow CaSO_4\ (ac) + H_2CO_3\ (ac)$$

De esta forma, la piedra caliza forma compuestos que son solubles en agua y los monumentos se deterioran. (Ver figura 6.19).

La lluvia ácida provoca también un grave problema de contaminación en los lagos y ríos. Como consecuencia, éstos son incapaces de sostener su población de peces.

Se estima que en todo el mundo se lanzan a la atmósfera 200 millones de toneladas de SO_2 por año (principalmente por las refinerías y la industria generadora de electricidad).

Una de las soluciones propuesta es la de eliminar el azufre del carbón y el petróleo antes de quemarlos. Esto resulta difícil en el caso del carbón. Para el petróleo sí se tiene como alternativa, aunque implica un proceso costoso. La otra solución es la de soplar piedra caliza dentro de las cámaras de combustión. Con esto, primero se descompone el $CaCO_3$ y después reacciona con el SO_2, como se indica a continuación:

$$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

$$CaO\ (s) + SO_2\ (g) \rightarrow CaSO_3\ (s)$$

El inconveniente es que con este método se produce una enorme cantidad de desperdicio sólido ($CaSO_3$). Una planta de energía eléctrica que satisface las necesidades de una población de 150,000 personas podría producir alrededor de 160,000 toneladas de desperdicio sólido.

Con las ecuaciones químicas antes descritas podemos hacer cálculos interesantes. Decíamos que una planta eléctrica que satisface las necesidades de 150,000 habitantes puede producir 160,000 toneladas de desperdicio sólido. ¿Cuánto SO_2 se elimina y cuánto $CaCO_3$ se necesita en este caso?

Suponemos que el desperdicio sólido es sulfito de calcio ($CaSO_3$). De este tenemos 160,000 toneladas. Si una tonelada es igual a mil kilogramos, tendremos

$$160{,}000 \times 1000 = 1.60 \times 10^8 \text{ kg}$$

En gramos,

$$m_{CaSO_3} = 1.60 \times 10^8 \text{ kg de } CaSO_3 \left[\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right] = 1.60 \times 10^{11} \text{ g de } CaSO_3$$

Para trabajar con la ecuación química, transformamos estos gramos en cantidad de sustancia de $CaSO_3$, haciendo uso de su masa molar.

$$n_{CaSO_3} = 1.60 \times 10^{11} \text{ g de } CaSO_3 \left[\frac{1 \text{ mol de } CaSO_3}{120.137 \text{ g de } CaSO_3}\right] = 1.33 \times 10^9 \text{ moles de } CaSO_3$$

Con esta cantidad de sustancia $CaSO_3$, se obtiene la cantidad de sustancia de SO_2 y CaO.

$$n_{SO_2} = 1.33 \times 10^9 \text{ moles de } CaSO_3 \left[\frac{1 \text{ mol de } SO_2}{1 \text{ mol de } CaSO_3}\right] = 1.33 \times 10^9 \text{ moles de } SO_2$$

$$n_{CaO} = 1.33 \times 10^9 \text{ moles de } CaSO_3 \left[\frac{1 \text{ mol de CaO}}{1 \text{ mol de } CaSO_3}\right] = 1.33 \times 10^9 \text{ moles de CaO}$$

Como los coeficientes estequiométricos son iguales, la cantidad de sustancia de todos ellos es la misma. El CaO proviene de la reacción

$$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

Nuevamente los coeficientes estequiométricos son iguales, lo que significa que la cantidad de CaO producida proviene de la misma cantidad de sustancia de carbonato de calcio ($CaCO_3$).

Los resultados que tenemos hasta ahora son:

- Se producen 1.33×10^9 moles de $CaSO_3$
- Con esto se eliminan 1.33×10^9 moles de SO_2
- Para ello se necesitan 1.33×10^9 moles de CaO que provienen de 1.33×10^9 moles de $CaCO_3$

Estas cantidades de sustancia se pueden transformar en masas, con lo cual tendremos:

- Se producen 1.60×10^{11} gramos de $CaSO_3$
- Con esto se eliminan 8.52×10^{10} gramos de SO_2
- Para ello se necesitan 7.45×10^{10} gramos de CaO que provienen de 1.33×10^{11} gramos de $CaCO_3$

Los resultados se pueden tabular como se indica en la tabla 6.2

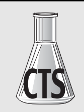
Tabla 6.2
Resultados del problema

	CaO (s)	+	**SO_2 (g)**	Π	**$CaSO_3$ (s)**
Masa que se requiere (gramos)	7.45×10^{10}		8.52×10^{11}		
Masa que se produce (gramos)					1.60×10^{11}
Cantidad de sustancia que se requiere (moles)	1.33×10^9		1.33×10^9		
Cantidad de sustancia que se produce (moles)					1.33×10^9



TE TOCA A TI:
Eliminación de SO_2

Una posibilidad para reducir la cantidad de SO_2 que se emite a la atmósfera por los procesos de combustión es la de soplar piedra caliza dentro de las cámaras de combustión. Calcula la cantidad de H_2SO_4 que se deja de producir cuando se eliminan 8.52×10^{10} g de SO_2 por este procedimiento. Presenta tus resultados tabulados.



CTS Tecnológico:
Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es el compuesto que se produce en mayor cantidad en el mundo. Comercialmente el ácido sulfúrico se prepara en disoluciones, cuya pureza se expresa en porcentajes. Así tenemos ácido sulfúrico al 78%, al 93% y al 99% de pureza.

El ácido sulfúrico es el eslabón principal en la cadena de producción de muchos productos químicos. De él se obtiene el sulfato de amonio que se utiliza en la fabricación de fertilizantes. Los detergentes utilizan sulfatos y sulfonatos que también provienen del ácido sulfúrico. Algunas sales obtenidas con el ácido sulfúrico se emplean en la síntesis de muchos fármacos.

Para la fabricación de algunos pigmentos y colorantes, y en la purificación de aceites y grasas, el ácido sulfúrico juega un papel estelar. En la industria metalúrgica el ácido sulfúrico se emplea para eliminar las capas de óxido formadas sobre el acero.

De esta forma, el ácido sulfúrico no es sólo responsable de la lluvia ácida. Sus aplicaciones son diversas y muy importantes.



Figura 6.20
En la síntesis de muchos fármacos participa el ácido sulfúrico.

Producción de metil terbutil éter

En los automóviles de combustión interna se acostumbra utilizar gasolina como combustible. La gasolina está formada por octanos (C_8H_{18}). Para que una gasolina funcione apropiadamente, no debe empezar a quemarse antes de ser incendiada por la chispa de la bujía. Si lo hace, se dice que el motor "golpetea". Con el fin de impedir que esto ocurra se utilizan sustancias como antidetonantes, que se mezclan con la gasolina y evitan que ésta se queme antes de tiempo.

En el pasado se utilizaba tetraetilo de plomo [$Pb(CH_2CH_3)$) como antidetonante de la gasolina. El problema con esta sustancia es su contenido de plomo, ya que durante la combustión de la gasolina éste se emite a la atmósfera. El plomo es muy tóxico debido a que inhibe el funcionamiento de muchas enzimas, y en los niños sobretodo causa daños en el sistema nervioso.

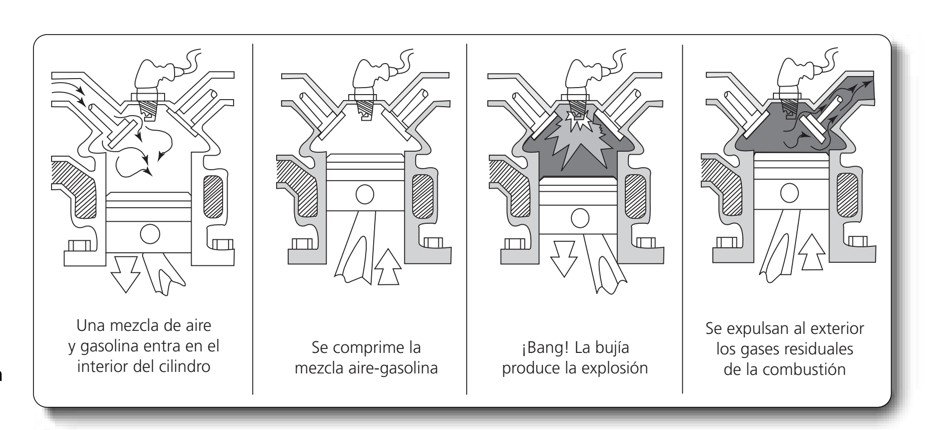


Figura 6.21
Esquema del funcionamiento de un automóvil de combustión interna.

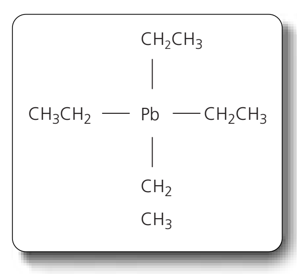


Figura 6.22
Fórmula química del tetraetilo de plomo. Esta es la sustancia que se utilizaba en la gasolina como antidetonante.

Actualmente se utiliza el metil terbutil éter como antidetonante. Este compuesto se forma cuando el 2 metil-1 propeno reacciona con el alcohol metílico, como se indica a continuación.

$$C_4H_8 + CH_3OH \rightarrow C_5H_{12}O$$

Cada litro de gasolina oxigenada requiere de 100 mL de metil terbutil éter, por lo que para un automóvil cuyo tanque de gasolina tiene una capacidad de 40 L, se necesitan 4000 mL de metil terbutil éter. Con esta información podemos calcular cuánto 2 metil-1 propeno (C_4H_8) se requiere para producir esta cantidad de metil terbutil éter ($C_5H_{12}O$). Necesitamos conocer la densidad de este último, que es igual a 0.74 g/mL. Este valor nos permite calcular los gramos que hay en 4000 mL de metil terbutil éter de la forma siguiente:

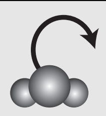
$$m_{\text{metil terbutil éter}} = 4000 \text{ mL}\left[\frac{0.74 \text{ g}}{1\text{mL}}\right] = 2960 \text{ g metil terbutil éter}$$

Para 40 L de gasolina se requieren 2960 g de metil terbutil éter. Ahora necesitamos calcular la cantidad de sustancia que hay en 2960 g para después utilizar la ecuación química y obtener la cantidad de 2 metil-1 propeno necesaria.

La masa molar del metil terbutil éter es 88.15 g/mol. Con esto tenemos

$$n_{\text{metil terbutil éter}} = 2960 \text{ g}\left[\frac{1 \text{ mol}}{88.15 \text{ g}}\right] = 33.58 \text{ moles metil terbutil éter}$$

De la ecuación química sabemos que un mol de 2 metil-1 propeno produce un mol de metil terbutil éter, por lo que necesitamos 33.58 moles de 2 metil-1 propeno en la producción del antidetonante necesario para un tanque de gasolina de 40 L.



TE TOCA A TI:
Antidetonantes y gasolina

1. Calcula la masa de 2 metil- 1 propeno y de alcohol metílico necesarios en la producción del antidetonante requerido por un automóvil cuyo tanque de gasolina tiene una capacidad de 50 L.
2. Calcula los gramos de gasolina que hay en 40 L. La densidad de la gasolina es igual a 0.7 g/mL aproximadamente.
3. ¿Cuánto metil terbutil éter se tendrá que producir para cubrir la demanda de gasolina en una ciudad como la de México? Haz todas las suposiciones necesarias. Calcula la masa de 2 metil-1 propeno que se requiere para cubrir esta demanda.



Figura 6.23
En las bebidas efervescentes se observa el desprendimiento de gases.

Bebidas efervescentes

Las bebidas efervescentes, como el vino espumoso, los refrescos o algunos dulces efervescentes, te deben ser familiares. También hay mezclas efervescentes en algunos medicamentos como el Alka-Seltzer. (Ver figura 6.23).

Estas mezclas tienen dos componentes principales, uno con propiedades básicas y otro con propiedades ácidas. Las bases generalmente son bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) o de potasio ($KHCO_3$). Estas sustancias son capaces de producir dióxido de carbono (CO_2). Uno de los ácidos que se utiliza es el cítrico, al que podemos representar como HA.

Al disolverse en agua, la base y el ácido se disocian de la siguiente forma:

$$HA\text{ (ac)} \rightarrow H^+\text{ (ac)} + A^-\text{ (ac)}$$

$$NaHCO_3\text{ (ac)} \rightarrow Na^+\text{ (ac)} + HCO_3^-\text{ (ac)}$$

Aquí tomamos como ejemplo el bicarbonato de sodio. El de potasio se disocia de la misma manera.

Los iones hidrógeno reaccionan con los iones bicarbonato, con lo que se forma el ácido carbónico (H_2CO_3) que se transforma en agua y dióxido de carbono como se observa a continuación:

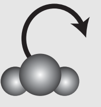
$$H^+ (ac) + HCO^-{}_3 (ac) \rightarrow H_2CO_3 (ac)$$

$$H_2CO_3 (ac) \rightarrow H_2O (l) + CO_2 (g)$$

El dióxido de carbono gaseoso proporciona un mecanismo de agitación adecuado que asegura la disolución completa de los otros componentes de la mezcla, que pueden ser colorantes, saborizantes o el principio activo de algún medicamento.

Las bebidas efervescentes tienen un sabor ácido y picante, debido a la presencia del ácido carbónico disuelto. Esta propiedad es apreciada en el caso de las bebidas refrescantes y en otros casos sirve para enmascarar el sabor desagradable del medicamento.

Con esta información, ¿podemos conocer la cantidad de CO_2 que se produce al disolver una tableta de Alka-Seltzer?



TE TOCA A TI:
¿Qué contiene un Alka-Seltzer?

Averigua el contenido de una tableta de Alka-Seltzer. Con estos datos, calcula la cantidad de CO_2 que se produce cuando se disuelve una tableta.

¿Por qué crees que el Alka-Seltzer se utiliza para aliviar malestares estomacales y el dolor de cabeza?

Jabones y detergentes

La industria de jabones y detergentes es por todos conocida, aún cuando no sepamos lo que es un jabón ni la diferencia que existe entre un jabón con los detergentes. En América Latina, la industria de jabones y detergentes produjo 2.7 millones de toneladas en 1984, y en el mundo se fabricaron alrededor de 24 millones de toneladas, es decir, aproximadamente 5 kg por persona al año. Estas parecen ser las necesidades de la población. Conviene conocer cuáles son las diferencias entre jabones y detergentes, cómo es que contaminan y porqué en ocasiones hay ríos que contienen espuma.

Los jabones se obtienen cuando se pone a reaccionar un ácido carboxílico de cadena larga con una base. Su grupo funcional, recordarás, es el —COOH. La base puede ser hidróxido de sodio (NaOH). La reacción para la obtención de jabones es una neutralización, que se representa con la siguiente ecuación química, donde R indica la cadena de carbonos del ácido carboxílico:

$$RCOOH + NaOH \rightarrow \underset{\text{jabón}}{RCOONa} + H_2O$$

En el ámbito industrial, los jabones se fabrican mediante una reacción llamada de saponificación. Esto es porque se utiliza como materia prima el sebo animal y algunos aceites vegetales que resultan ser más baratos que los ácidos carboxílicos. En las grasas animales y los aceites vegetales, el grupo funcional es un éster, RCOOR', no un ácido carboxílico, y por eso la reacción es distinta. Como ejemplo, si el éster es triestearato de glicerilo, la reacción de saponificación es como la que se encuentra en la figura 6.24.

$$\begin{array}{l} CH_2OC\ OC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OC\ OC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OC\ OC_{17}H_{35} \end{array} + 3\ NaOH \longrightarrow 3\ C_{17}H_{35}COONa + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Triestearato de glicerilo (grasa sólida del ganado vacuno) — Sosa — Estearato de sodio (un jabón) — Glicerol

Figura 6.24 Reacción de saponificación.

Las grasas animales dan lugar a jabones duros, mientras que los aceites vegetales, por tener dobles enlaces, producen jabones blandos.

La fórmula desarrollada del estearato de sodio se muestra en la figura 6.25.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COONa$$

Figura 6.25 Fórmula desarrollada del estearato de sodio.

Al tratarse de una molécula lineal, los microorganismos pueden disociarla o degradarla, por lo que en poco tiempo no queda residuo de jabón en los lagos, ríos o mares donde se vierten las aguas del drenaje.

Además de hidróxido de sodio, en la fabricación de jabones se utiliza el hidróxido de potasio y la trietanolamina protonada. La trietanolamina protonada se obtiene a través de una reacción como la siguiente:

$$[N(C_2H_4OH)_3] + H^+ \rightarrow [NH(C_2H_4OH)_3]^+$$

Cuando se emplea esta última, los jabones son líquidos. Así se sintetizan los champúes.

Los jabones tienen algunos inconvenientes: necesitan agua caliente para disolverse, se descomponen en disoluciones ácidas, y no espuman en agua dura (aquella que contiene grandes cantidades de iones Mg^{2+} y Ca^{2+}).

Durante la Primera Guerra Mundial, debido a la carencia de suficiente grasa animal, el químico F. Gunther desarrolló los detergentes sintéticos que son derivados alquilados del ácido sulfúrico. Estos detergentes posteriormente se mejoraron y pudieron emplearse para uso doméstico. La ventaja es que no presentan los inconvenientes de los jabones.

El dodecilbencensulfonato de sodio es un detergente común. Su fórmula desarrollada indica que no tiene una cadena lineal de átomos de carbono. Por eso no puede ser degradada por los microorganismos. Después de años de consumirse este producto por toneladas, muchos cuerpos acuíferos han sido dañados ecológicamente y presentan espumación permanente. (Ver figura 6.26).

Este producto se ha modificado para que no presente problemas de contaminación. La solución ha sido sintetizar un detergente que tenga una cadena lineal que pueda ser degradada por los microorganismos, como el α-dodecano bencensulfonato de sodio que se muestra en la figura 6.27. Este detergente es biodegradable. Su producción es más costosa, pero no contamina.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-SO_3Na$$

Figura 6.26 Fórmula desarrollada del dodecilbencensulfonato de sodio.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-SO_3Na$$

Figura 6.27 Fórmula desarrollada del α-dodecano bencensulfato de sodio.

Mientras que los jabones tienen como fórmula representativa RCOONa, la de los detergentes es RSO_3Na.

En la industria de jabones y detergentes, como casi en cualquier industria, los cálculos estequiométricos son de gran importancia. Supongamos que somos los encargados de comprar las materias primas para producir estearato de sodio. La ecuación química, mostrada en la figura 6.24, se puede escribir con las fórmulas moleculares, con lo cual tenemos lo siguiente

$$C_{57}H_{110}O_6 + 3\ NaOH \rightarrow 3C_{18}H_{35}O_2Na + C_3H_8O_3$$

Si queremos que la producción de estearato de sodio ($C_{18}H_{35}O_2Na$) sea de 4,000 toneladas al mes, ¿cuánta materia prima necesitamos?

Para empezar, tenemos que conocer la cantidad de sustancia de estearato de sodio. La operación que hacemos es la siguiente:

$$n_{C_{18}H_{35}O_2Na} = (4000\ \text{ton})\left[\frac{1000\ \text{kg}}{1\ \text{ton}}\right]\left[\frac{1000\text{g}}{1\ \text{kg}}\right]\left[\frac{1\ \text{mol de } C_{18}H_{35}O_2Na}{306.5\ \text{g de } C_{18}H_{35}O_2Na}\right] = 1.30 \times 10^7\ \text{moles de } C_{18}H_{35}O_2Na$$

La producción de 1.30×10^7 moles de $C_{18}H_{35}O_2Na$ requiere la siguiente cantidad de sustancia de sosa:

$$n_{NaOH} = (1.30 \times 10^7\ \text{moles de } C_{18}H_{35}O_2Na)\left[\frac{3\ \text{moles de NaOH}}{3\ \text{moles de } C_{18}H_{35}O_2Na}\right] = 1.30 \times 10^7\ \text{moles de NaOH}$$

y la siguiente cantidad de sustancia de triestearato de glicerilo:

$$n_{C_{57}H_{110}O_6} = (1.30 \times 10^7\ \text{moles de } C_{18}H_{35}O_2Na)\left[\frac{1\ \text{mol de } C_{57}H_{110}O_6}{3\ \text{moles de } C_{18}H_{35}O_2Na}\right] = 4.33 \times 10^6\ \text{moles de } C_{57}H_{110}O_6$$

Estas cantidades de sustancia, transformadas en masas son iguales a:

$$m_{NaOH} = 1.30 \times 10^7\ \text{moles de NaOH}\left[\frac{39.998\ \text{g de NaOH}}{1\ \text{mol de NaOH}}\right] = 5.20 \times 10^8\ \text{g deNaOH}$$

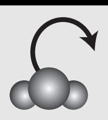
$$m_{C_{57}H_{110}O_6} = 4.33 \times 10^6\ \text{moles de } C_{57}H_{110}O_6\left[\frac{891.45\ \text{g de } C_{57}H_{110}O_6}{1\ \text{mol de } C_{57}H_{110}O_6}\right] = 3.86 \times 10^9\ \text{g de } C_{57}H_{110}O_6$$

Los resultados se pueden tabular como se indica en la tabla 6.3.

Tabla 6.3
Resultados del problema.

	$C_{57}H_{110}O_6$	+	3NaOH	→	3 $C_{18}H_{35}O_2Na$	+	$C_3H_8O_3$
Masa que se quiere producir					4×10^9 g		
Cantidad de sustancia que se quiere producir					1.30×10^7 mol		
Cantidad de sustancia que se requiere	4.33×10^6 mol		1.30×10^7 mol				
Masa que se requiere	3.86×10^9 g		5.20×10^8 g				

Siempre hay que analizar el resultado y preguntarse si es razonable o no. En este ejemplo, parecería que las cantidades de materia prima que se requieren son muy grandes, pero esto no suena descabellado ya que lo que se quiere producir de estereato de sodio es también una cantidad muy grande, digamos, a escala industrial.



TE TOCA A TI:

Composición elemental de jabones y detergentes

Determina la composición elemental del estearato de sodio. Si se tienen 3,000 toneladas de hidróxido de sodio, ¿cuánto estereato de sodio se produce y cuánto triesterato de glicerilo se requiere?

Determina la composición elemental del dodecilbencensulfonato de sodio y del α-dodecano bencensulfonato de sodio. Escribe las similitudes y diferencias entre ambos. Analiza tus resultados y contesta ¿cómo es posible, con estas composiciones elementales, que un detergente sea biodegradable y el otro no? ¿Es o no es importante la forma en que se acomodan los átomos en una molécula? Justifica tus respuestas.



DESCÚBRELO TÚ:

Jabones y detergentes

¿En qué son distintos jabones y detergentes?

En esta ocasión vamos a fabricar un jabón para después comparar sus propiedades con las de los detergentes.

Material

- 1 agitador de vidrio
- 1 embudo Buchner
- 1 Matraz Kitasato con manguera
- 1 probeta de 10 mL
- 1 vaso de precipitados de 100 mL
- 2 vasos de precipitados de 250 mL
- 1 mechero
- 1 papel filtro
- 1 tripié
- 1 tela de alambre con asbesto
- papel aluminio
- 1 báscula
- 6 tubos de ensayo
- 1 propipeta
- 1 gradilla
- ácido clorhídrico
- cloruro de sodio
- hidróxido de calcio
- hidróxido de sodio
- hielo
- glicerina
- cloruro de hierro (III)
- nonilfenol
- 10 g de grasa o aceite natural
- 2 g de detergente
- perfume

Procedimiento

1. Coloca 10 g de grasa o aceite en un vaso de precipitados. Caliéntalos con un mechero hasta que se fundan. Agrega 20 mL de una disolución al 50% de NaOH y 0.5 g de nonilfenol. Continua el calentamiento mientras agitas constantemente durante 30 a 60 minutos, hasta que desaparezcan los glóbulos de grasa y empiece a formarse espuma, lo que indica que la saponificación se ha completado. (Si durante el calentamiento se seca la mezcla, agrega agua en pequeñas porciones).
2. Vierte la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contenga 33 g de sal disuelta en 100 mL de agua. Agita fuertemente, enfría en baño de hielo y filtra.
3. Seca el jabón al vacío y lávalo con 15 mL de agua helada. En caso de no tener vacío, lava el jabón con agua helada y déjalo que se seque durante varios días.
4. Coloca 8 g del jabón obtenido en un vaso de precipitados con 4 mL de glicerina y 10 mL de agua. Caliéntalo mientras lo agitas suavemente para evitar formar mucha espuma. En caso de que se forme mucha espuma, retírala con una espátula.

5. Una vez que la mezcla es líquida y homogénea, se retira del calor, se deja enfriar y si se desea se le agrega colorante y/o perfume antes de que solidifique. El líquido puede vaciarse en un molde comercial de plástico o en uno casero que se puede hacer con un trozo de papel aluminio. Deben usarse varias capas de papel aluminio.
6. Coloca 2 mL de una solución acuosa de jabón en 3 tubos de ensayo. En el tubo 1 agrega 1 mL de disolución al 10% de $Ca(OH)_2$. Al tubo 2 agrégale 1 mL de $FeCl_3$ al 10% y al tubo 3, 1 mL de HCl al 10%.
7. Coloca 2 mL de una disolución de detergente en 3 tubos de ensayo y haz las mismas pruebas que para el jabón.
8. Anota tus observaciones en la tabla 6.4.

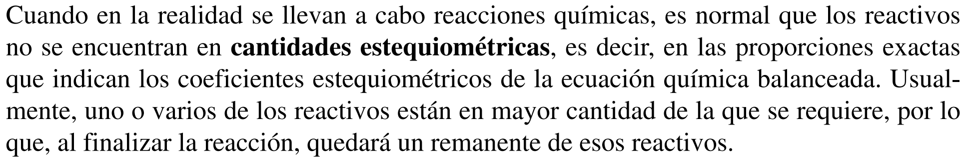
Tabla 6.4
Observaciones.

Prueba	Detergente	Jabón
$Ca(OH)_2$		
$FeCl_3$		
HCl		

Analiza los resultados de la tabla y contesta la pregunta.

¿En qué son distintos jabones y detergentes?

REACTIVO LIMITANTE

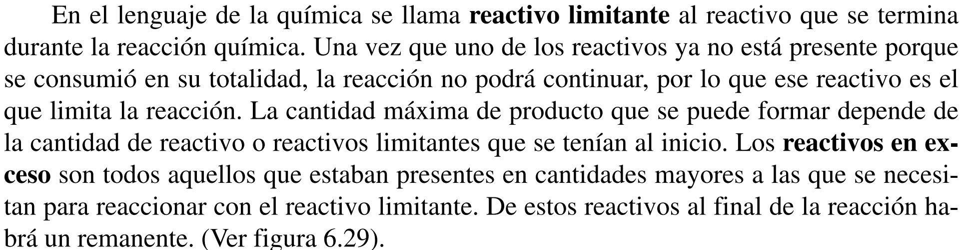


Cuando en la realidad se llevan a cabo reacciones químicas, es normal que los reactivos no se encuentran en **cantidades estequiométricas**, es decir, en las proporciones exactas que indican los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada. Usualmente, uno o varios de los reactivos están en mayor cantidad de la que se requiere, por lo que, al finalizar la reacción, quedará un remanente de esos reactivos.

Se pueden hacer diversas analogías de esta situación con aspectos de la vida cotidiana. Una de ellas es un baile, en la que parejas hombre-mujer se enlazan para seguir la música. Si en la fiesta hay más hombres que mujeres, habrá hombres sin pareja que no podrán bailar bajo este contexto. Es decir, quedará un remanente de hombres. Significa entonces que las mujeres limitan el número de parejas que se pueden formar, y que los hombres están en exceso. Lo mismo ocurre cuando quieres preparar hamburguesas con carne, queso y pan. Si no tienes la cantidad suficiente de queso, llegará un momento, cuando el queso se acabe, en el que no podrás hacer más hamburguesas. Te sobrarán panes y carne. (Ver figura 6.28).



Figura 6.28
En un baile, las mujeres pueden limitar el número de parejas que se pueden formar.



En el lenguaje de la química se llama **reactivo limitante** al reactivo que se termina durante la reacción química. Una vez que uno de los reactivos ya no está presente porque se consumió en su totalidad, la reacción no podrá continuar, por lo que ese reactivo es el que limita la reacción. La cantidad máxima de producto que se puede formar depende de la cantidad de reactivo o reactivos limitantes que se tenían al inicio. Los **reactivos en exceso** son todos aquellos que estaban presentes en cantidades mayores a las que se necesitan para reaccionar con el reactivo limitante. De estos reactivos al final de la reacción habrá un remanente. (Ver figura 6.29).

Los reactivos limitantes son los que se terminan durante la reacción química. Cuando los reactivos limitantes se acaban, la reacción química no prosigue.

Los reactivos en exceso son los que están en mayor cantidad que la que se requiere para reaccionar con los reactivos limitantes. De los reactivos en exceso, siempre quedará una cierta cantidad al terminar la reacción.

En los cálculos estequiométricos que involucran la presencia de reactivos limitantes, lo primero que hay que hacer es decidir cuales son estos reactivos. Una vez determinados,

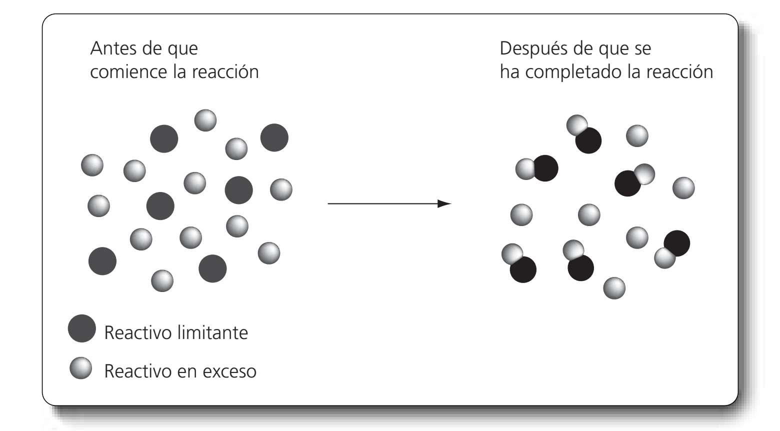


Figura 6.29
El reactivo limitante se termina completamente después de una reacción química.

el resto del problema se resuelve como lo hemos hecho hasta ahora, todo con base en la cantidad inicial del reactivos limitantes.

Para determinar el reactivo limitante

Una forma de identificar el reactivo limitante es con el cálculo de la cantidad de producto que se obtiene a partir de la cantidad inicial de cada uno de los reactivos. Los reactivos limitantes producirán menos productos que los reactivos en exceso. Los pasos que puedes seguir son los siguientes:

- Calcula la cantidad de sustancia de cada reactivo
- Trabaja con las cantidades de sustancia de cada reactivo por separado
- Para cada reactivo, determina la cantidad de sustancia de producto que obtienes a partir de la cantidad inicial del reactivo
- Compara la cantidad de producto que se obtiene para cada reactivo
- El reactivo cuya cantidad inicial produzca menos cantidad de producto será el reactivo limitante
- El resto de los reactivos cuya cantidad inicial produzca más cantidad de producto que el reactivo limitante serán reactivos en exceso

Supongamos la reacción de formación del hexafluoruro de azufre (SF_6).

$$\mathrm{S\ (s) + 3\ F_2\ (g) \rightarrow SF_6}$$

La ecuación indica que un mol de azufre reacciona con tres moles de flúor, para producir un mol de hexafluoruro de azufre. Si en nuestro problema colocamos por ejemplo 30 moles de S y 35 moles de F_2, tenemos que determinar cuál es el reactivo limitante. Trabajamos con las cantidades iniciales de sustancia por separado.

Calculamos la cantidad de productos que se obtienen a partir de cada una de las cantidades iniciales de sustancia de los reactivos. Con el S, tenemos 30 moles que producen

$$n_{\mathrm{SF_6}} = 30 \text{ moles de S}\left[\frac{1 \text{ mol de SF}_6}{1 \text{ mol de S}}\right] = 30 \text{ moles de SF}_6$$

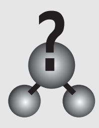
Para el F_2 tenemos 35 moles, lo que nos da

$$n_{\mathrm{SF_6}} = 35 \text{ moles de F}_2\left[\frac{1 \text{ mol de SF}_6}{3 \text{ moles de F}_2}\right] = 11.66 \text{ moles de SF}_6$$

A partir de la cantidad de sustancia inicial de F_2 obtenemos menos cantidad de sustancia de SF_6, por lo que el F_2 es el reactivo limitante.

Para hacer cálculos estequiométricos cuando hay reactivo limitante, puedes seguir los siguientes pasos:

- Escribe las fórmulas correctas de reactivos y productos, y balancea la ecuación química.
- Cuando sea necesario, calcula la cantidad de sustancia a partir de la masa de las sustancias cuyos datos estén dados en el problema.
- Identifica al reactivo limitante. Todos los cálculos se realizan con base en la cantidad inicial del reactivo limitante.
- Utiliza las razones estequiométricas para calcular la cantidad de sustancia de las sustancias que deseas conocer.
- Con la cantidad de sustancia y las masas molares puedes calcular la masa de las sustancias.
- Siempre analiza tú resultado y pregúntate si es razonable o no. Cuando el resultado sea descabellado, revisa tus cálculos.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Reactivo limitante

Se tiene la siguiente reacción:

$$MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$$

Al inicio se ponen a reaccionar 4.5 g de MnO_2 con 4 g de HCl. ¿Cuánto $MnCl_2$, Cl_2 y H_2O se obtiene? Calcula la cantidad de reactivo en exceso que queda sin reaccionar.

La ecuación química está balanceada. Calculamos la cantidad de sustancia inicial de los reactivos. Las masas molares necesarias son 86.94 g/mol para el MnO_2 y 36.458 g/mol para el HCl. Con estos datos calculamos la cantidad de sustancia inicial.

Para el MnO_2:

$$n_{MnO_2} = 4.5 \text{ g de } MnO_2 \left[\frac{1 \text{ mol de } MnO_2}{86.936 \text{ g de } MnO_2}\right] =$$

$$0.0518 \text{ moles de } MnO_2$$

Para el HCl:

$$n_{HCl} = 4.0 \text{ g de HCI} \left[\frac{1 \text{ mol de HCl}}{36.461\text{g de HCl}}\right] =$$

$$0.1097 \text{ moles de HCl}$$

Estas son las cantidades de sustancia iniciales de cada uno. Ahora trabajamos con cada reactivo por separado.

Utilizamos la cantidad de sustancia inicial de MnO_2 (0.0518 moles) y de HCl (0.1097 moles). Con la cantidad de MnO_2 que hay al inicio, calculamos lo que se puede obtener de cantidad de sustancia de $MnCl_2$

$$n_{MnCl_2} = 0.0518 \text{ moles de } MnO_2 \left[\frac{1 \text{ mol de } MnCl_2}{1 \text{ mol de } MnO_2}\right] =$$

$$0.0518 \text{ moles de } MnCl_2$$

Ahora utilizamos la cantidad inicial de HCl para conocer cuánto $MnCl_2$ se puede obtener

$$n_{MnCl_2} = 0.1097 \text{ moles de HCl}\left[\frac{1 \text{ mol de } MnCl_2}{4 \text{ moles de HCl}}\right] =$$

$$0.0274 \text{ moles de } MnCl_2$$

Con la cantidad de sustancia inicial de HCl se obtiene menos cantidad de sustancia de producto que con la cantidad de sustancia inicial de MnO_2, lo que quiere decir que el HCl es el reactivo limitante y el MnO_2 está en exceso.

Los cálculos siguientes los haremos con base en la cantidad inicial de reactivo limitante, es decir HCl.

Calculamos la cantidad de sustancia de $MnCl_2$ que se obtiene a partir de 0.1097 moles de HCl (corresponde al último cálculo realizado).

$$n_{MnC1_2} = 0.0274 \text{ moles de } MnCl_2$$

Esta cantidad de sustancia, se transforma ahora en gramos mediante la masa molar

$$n_{MnCl_2} = 0.0274 \text{ moles de } MnCl_2 \left[\frac{125.844 \text{ g de } MnCl_2}{1 \text{ mol de } MnCl_2} \right]$$

$$= 3.4481 \text{g de } MnCl_2$$

La respuesta es que se obtienen 3.4481 g de $MnCl_2$ a partir de 4.5 g de MnO_2 y 4 g de HCl.

Es claro que con estos datos es posible calcular la cantidad de Cl_2 y de H_2O que se obtiene en la misma reacción. Para ello hay que utilizar las razones estequiométricas correspondientes como se indica a continuación

$$n_{Cl_2} = 0.1097 \text{ moles de HCl} \left[\frac{1 \text{ mol de } Cl_2}{4 \text{ moles de HCl}} \right] =$$

$$0.0274 \text{ moles de } Cl_2$$

$$n_{H_2O} = 0.1097 \text{ moles de HCl} \left[\frac{2 \text{moles de } H_2O}{4 \text{ moles de HCl}} \right] =$$

$$0.0548 \text{ moles de } H_2O$$

Al transformar en gramos, obtenemos

$$m_{Cl_2} = 0.0274 \text{ moles de } Cl_2 \left[\frac{70.906 \text{ g de } Cl_2}{1 \text{ mol de } Cl_2} \right] =$$

$$1.9428 \text{ g de } Cl_2$$

$$m_{H_2O} = 0.0548 \text{ moles de } H_2O \left[\frac{18.015 \text{ g de } H_2O}{1 \text{mol de } H_2O} \right] =$$

$$0.9872 \text{ g de } H_2O$$

También es importante calcular la cantidad de reactivo en exceso que queda sin reaccionar. En el ejemplo, el reactivo en exceso es el MnO_2. Calculamos la cantidad de MnO_2 que reacciona con 0.1097 moles de HCl.

$$n_{MnO_2} = 0.1097 \text{ moles de HCl} \left[\frac{1 \text{ mol de } MnO_2}{4 \text{ moles de HCl}} \right] =$$

$$0.0274 \text{ moles de } MnO_2$$

Al inicio teníamos 0.0518 moles de MnO_2. Reaccionaron 0.0274 moles. Para saber lo que queda del reactivo en exceso no hay mas que restarle a la cantidad de sustancia que se tenía inicialmente, la cantidad de sustancia que reaccionó. Haciéndolo

$$0.0518 - 0.0274 = 0.0244$$

quedan 0.0244 moles. Esta cantidad de sustancia transformada en masa es:

$$m_{MnO_2} = 0.0244 \text{ moles de } MnO_2 \left[\frac{86.936 \text{ g de } MnO_2}{1 \text{ mol de } MnO_2} \right]$$

$$= 2.1212 \text{ g de } MnO_2$$

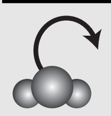
Los resultados de este tipo de problemas se pueden resumir en una tabulación como la que se da en la tabla 6.5.

Tabla 6.5
Resultados del problema.

	MnO_2	+	4 HCl	Π	$MnCl_2$	+	Cl_2	+	$2H_2O$
Cantidad de sustancia inicial (moles)	0.0518		0.1097						
Reaccionan (moles)	0.0274		0.1097						
Cantidad de sustancia que queda después de la reacción (moles)	0.0244		0.0		0.0274		0.0274		0.0548
Masa inicial (gramos)	4.5		4						
Masa que reacciona (gramos)	2.3820		4						
Masa que queda después de la reacción (gramos)	2.1212 g		0.0		3.448 g		1.943 g		0.987 g

Con los datos de la tabla 6.5 se puede hacer énfasis en que el reactivo limitante es aquel que se termina durante la reacción, por lo que al final de la misma siempre quedará un cero en la casilla que indica la cantidad de sustancia de este reactivo. Del reactivo en exceso siempre quedará una cantidad positiva de sustancia al final de la reacción.

La ley de la conservación de la materia se puede comprobar al hacer la suma de los gramos que quedan al final de la reacción. La cantidad en gramos es la misma que había al inicio de la reacción, es decir 8.5 g.



TE TOCA A TI:
Reactivo limitante

El titanio es un metal duro, ligero, muy resistente a la corrosión. Por eso se utiliza en la fabricación de raquetas, bicicletas y aviones. Se prepara mediante la reacción entre el cloruro de titanio (IV) y el magnesio fundido. La ecuación no balanceada que representa el proceso es la siguiente:

$$TiCl_4\ (g) + Mg\ (l)\ TT \rightarrow Ti\ (s) + MgCl_2\ (l)$$

En cierta industria se tienen 3.5×10^6 g de $TiCl_4$ y 1.1×10^6 g de Mg. Calcula la cantidad de sustancia de titanio que se obtiene a partir de estas masas de materia prima.

Durante los procesos químicos, se selecciona al reactivo que es más costoso como reactivo limitante, porque de esta forma es factible que este reactivo se termine durante la reacción y no se desperdiciará.

El concepto de reactivo limitante es también importante a la hora de querer reducir los productos contaminantes. Decíamos al principio que hay que saber hacer las reacciones, para no producir contaminantes o bien eliminarlos antes de que se conviertan en un problema. Una forma de saber hacerlas es controlar el reactivo que quieres que sea el limitante para conducir las reacciones por el mejor camino posible. Como ejemplo tenemos la relación de aire/combustible en un motor.



Figura 6.30
La presencia de CO en la atmósfera está relacionada con la circulación de vehículos.

Relación aire/combustible en un motor

El monóxido de carbono (CO) se produce en todas las combustiones incompletas de compuestos de carbono, esto es, aquéllas que no forman dióxido de carbono como producto de la reacción. Es un gas invisible, incoloro e insaboro, por lo que no podemos detectarlo fácilmente. El problema es que el CO es fuertemente tóxico, ya que forma un enlace fuerte con el hierro de la hemoglobina de la sangre. En condiciones normales, el hierro de la hemoglobina se une al oxígeno que respiramos y es la que se encarga de llevarlo a todas las células del cuerpo. Cuando el CO se une al hierro de la hemoglobina forma un enlace más fuerte que el del hierro con el oxígeno, con lo cual impide el acceso del O_2 a las células, con lo que sobreviene la muerte por asfixia.

El monóxido de carbono convive con nosotros en las grandes ciudades. Su presencia en la atmósfera está relacionada con la circulación de vehículos que utilizan gasolina.

En la combustión completa de la gasolina se produce CO_2. Este gas es menos tóxico que el monóxido de carbono. Las ecuaciones balanceadas de formación de CO y CO_2 a partir de la gasolina (formada por octano, C_8H_{18}) son las siguientes:

$$2\ C_8H_{18} + 25\ O_2 \rightarrow 16\ CO_2 + 18\ H_2O$$

$$2\ C_8H_{18} + 17\ O_2 \rightarrow 16\ CO + 18\ H_2O$$

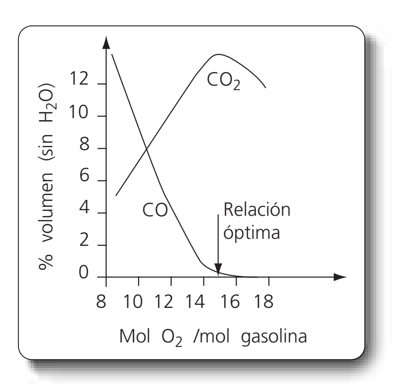


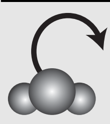
Figura 6.31
Proporción de CO y CO_2 producido en función de la cantidad de sustancia de O_2 que se emplea por mol de gasolina.

De las ecuaciones se sabe que la producción de CO ocurre cuando hay menos oxígeno presente. La combustión de la gasolina en presencia de poco oxígeno favorece la formación de CO. En la figura 6.31 se observa la proporción de CO y CO_2 que se produce en función de la cantidad de sustancia de O_2 que se emplea por mol de gasolina quemada.

Es recomendable que el pistón reciba una cantidad de sustancia de alrededor de 15.1 moles de O_2 por cada mol de gasolina, para con ello estar por encima de las cantidades estequiométricas necesarias para la formación del dióxido de carbono. Así se produce muy poco CO y no se entorpece el funcionamiento del motor.

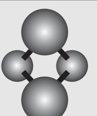
En las reacciones de combustión de la gasolina, el O_2 tiene que ser el reactivo en exceso para así evitar la formación del gas más tóxico, el CO. No se puede utilizar oxígeno en demasiado exceso, porque como se observa en la gráfica de la figura 6.31, con mayor cantidad de O_2 se comienza a producir menos CO_2.

Una buena medida para reducir la contaminación, quizás la mejor, es afinar el motor lo más frecuentemente posible. La afinación incluye la limpieza de las partes por las que fluye el aire hacia el interior del motor y la calibración de las válvulas de acceso.



TE TOCA A TI:
Reactivo en exceso

El tanque de gasolina de un automóvil tiene una capacidad de alrededor de 40 L. Calcula la masa de oxígeno que tiene que participar en la combustión de esa gasolina, para tener las condiciones óptimas de funcionamiento. Para resolverlo, supón que la gasolina está formada por octano (C_8H_{18}) y averigua la densidad del octano.



EN EQUIPO:
Los chiles en nogada

Colaboración de Adela Castillejos Salazar.

Una receta de cocina comienza con la lista de los ingredientes requeridos. A continuación se presentan los ingredientes necesarios para cocinar los chiles en nogada, un típico platillo mexicano que presenta los colores de la bandera mexicana, por lo que se cocina en el mes de septiembre al conmemorar las fiestas patrias.

Material para preparar 24 chiles en nogada

- 24 chiles “tornachiles” o “oaxaqueños”
- 100 nueces de castilla
- 1/2 L de crema
- 3 granadas
- 1/2 kg de lomo de puerco molido
- 50 g de piñones
- 50 g de pasas sin semilla
- 50 g de almendras
- 4 pedazos de acitrón
- 1/2 kg de tomates de bola
- 3 dientes de ajo
- un manojo grande de perejil
- 8 huevos
- 1 kg de manteca de cerdo
- 1/2 L de leche

Procedimiento

Si se sigue al pie de la letra la receta, deben agregarse todos los ingredientes en la cantidad indicada, y se obtendrán 24 chiles en nogada. En las recetas no siempre se especifican las cantidades con suficiente claridad. Por ejemplo, se piden 4 pedazos de acitrón sin indicar cuántos gramos, y un manojo grande de perejil sin especificar a qué equivale, en gramos. Esto es válido en una receta casera de cocina, pero no está permitido cuando se quiere obtener un producto industrial de la manera más eficaz posible. Supongamos que fuimos al mercado pero no nos fijamos en las cantidades reque-

ridas para obtener los 24 chiles. Compramos lo siguiente:

- 25 chiles "tornachiles"
- 300 nueces de castilla
- 1 L de crema
- 3 granadas
- 1 kg de lomo de puerco molido
- 100 g de piñones
- 100 g de pasas sin semilla
- 50 g de almendras
- 5 pedazos de acitrón
- 1 kg de tomates de bola
- 1 cabeza de ajo con 15 dientes de ajo
- 2 manojos grandes de perejil
- 12 huevos
- 2 kg de manteca de cerdo
- 3 L de leche

Forma equipos de 3 personas. Con estas cantidades, determinen cuántos chiles en nogada pueden prepararse y la cantidad de los ingredientes que sobran. Utilicen este ejemplo para explicar el concepto de reactivo limitante



DESCÚBRELO TÚ: **Reactivo limitante**

¿Cuál es el reactivo que actúa como limitante?

La reacción que vamos a utilizar está representada por la siguiente ecuación química:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

Material

- 10 vasos de precipitados
- 2 buretas de 50 mL
- 2 soportes y 2 pinzas para bureta
- Disolución de cloruro de bario ($BaCl_2$), concentración 0.5 M
- Disolución de carbonato de sodio (Na_2CO_3), concentración 0.5 M
- Agitador de vidrio
- Material para filtración
- Piseta con agua destilada
- Estufa
- Balanza analítica

Procedimiento

Instala las dos buretas en los soportes. A una llénala con la disolución de cloruro de bario y la otra con la disolución de carbonato de sodio.

Etiqueta los diez vasos con números del 1 al 10.

Agrega a cada vaso 10 mL de disolución de cloruro de bario ($BaCl_2$).

Agrega a cada vaso el volumen de disolución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) que se indica en la tabla 6.6.

Después de agregar las dos disoluciones, agita el contenido de cada uno los vasos de precipitados y deja en reposo por aproximadamente 15 minutos. Después de agitar el contenido de cada uno de los vasos, enjuaga el agitador con una piseta con agua destilada, asegurándote que todo el precipitado cae en el vaso que le corresponde.

Numera del 1 al 10 diez piezas de papel filtro, pésalas y anota su peso. Filtra el contenido de cada vaso utilizando su correspondiente papel filtro. Evita perder precipitado, enjuagando cada vaso con agua destilada.

Pon a secar los papeles con los precipitados en la estufa a 50ºC. Comprueba que están secos con varias pesadas en diferentes tiempos. Una vez secos, registra el peso de cada papel con precipitado.

Copia la tabla 6.6. Anota en la misma tabla el peso de cada papel filtro solo, el peso de cada papel filtro con precipitado y el peso del precipitado.

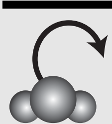
Tabla 6.6
Volumen de la disolución de carbonato de sodio que se tiene que agregar a cada vaso de precipitado.

Vaso	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
mL de $BaCl_2$	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
mL de Na_2CO_3	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

Traza una gráfica de los gramos de precipitado obtenidos en función de los mililitros de carbonato agregados.

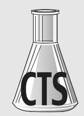
Recolecta el precipitado de carbonato de bario en un frasco limpio y seco y dáselo a tu profesor para que lo guarde. Se necesitará en un experimento posterior.

¿Cuál es el reactivo limitante en cada vaso de precipitado?



TE TOCA A TI:
Cantidad de sustancia

Para cada vaso de precipitados del DESCÚBRELO TÚ anterior, calcula la cantidad de sustancia de cada uno de los reactivos y la cantidad de sustancia del producto obtenido.



CTS Salud:
Intoxicaciones y hormonas

Cuando una persona se intoxica por la acción de algún producto químico, en ocasiones se le puede dar un antídoto, que reacciona con el agente tóxico para producir sustancias que no son dañinas al organismo. Un ejemplo es la intoxicación con ácido oxálico ($C_2H_2O_4$). Este compuesto es fuertemente tóxico para el organismo humano. De ser ingerido, su acción puede neutralizarse por medio del permanganato de potasio ($KMnO_4$). Lo que ocurre es la siguiente reacción, en la que interviene el ácido clorhídrico del estómago:

$$5\ C_2H_2O_4 + 2\ KMnO_4 + 6\ HCl \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

La cantidad de permanganato de potasio que debe suministrarse a la persona intoxicada depende de la porción de ácido oxálico que ingirió. Es importante que el permanganato de potasio esté en exceso y que el ácido oxálico sea el reactivo limitante para garantizar que no queda veneno en el organismo.

Otro caso de intoxicación ocurre cuando las personas ingieren metanol en lugar de etanol. El metanol se oxida y produce formaldehído, que a su vez se convierte en ácido fórmico. El cuerpo humano no es capaz de eliminar al ácido fórmico, por lo que el ácido baja el valor del pH de la sangre lo cual puede producir la muerte. Además, la ingestión de metanol produce ceguera.

El ácido fórmico puede neutralizarse en el organismo suministrando bicarbonato de sodio. Nuevamente en este caso, el ácido fórmico tiene que ser el reactivo limitante por lo que el bicarbonato de sodio se ingiere en cantidades excesivas.

En todos los casos de intoxicaciones, la idea del antídoto es que éste sea el reactivo en exceso y el veneno sea el reactivo limitante. De esta forma, el veneno reaccionará por completo y se terminará el problema.

El funcionamiento de las píldoras anticonceptivas también está relacionado con reactivos en exceso y reactivos limitantes, ya que es la administración de diferentes hormonas en cantidades precisas lo que evita la ovulación y por lo tanto el embarazo.

Con el fin de entender la relación de las hormonas con el reactivo limitante, recordemos que la glándula pituitaria secreta cada mes una hormona que estimula la formación de óvulos. Hacia la mitad del mes, la pituitaria secreta otra hormona que hace que el óvulo se libere del ovario. Esta es la etapa de la ovulación. El ovario a su vez secreta estrógeno y progesterona, inducido por las hormonas que secreta la pituitaria. El estrógeno lo secreta antes de la ovulación, cada vez en mayores cantidades, y la progesterona después de que ha ocurrido la ovulación. Las hormonas del ovario inducen el desarrollo del crecimiento del útero, con el fin de prepararlo para la fijación del óvulo una vez que éste sea fecundado. La presencia de progesterona y estrógeno en la sangre reprime a la glándula pituitaria. Esto a su vez reprime las secreciones del ovario, lo que hace que disminuya la concentración de estrógeno y progesterona. Cuando baja la concentración de estas hormo-

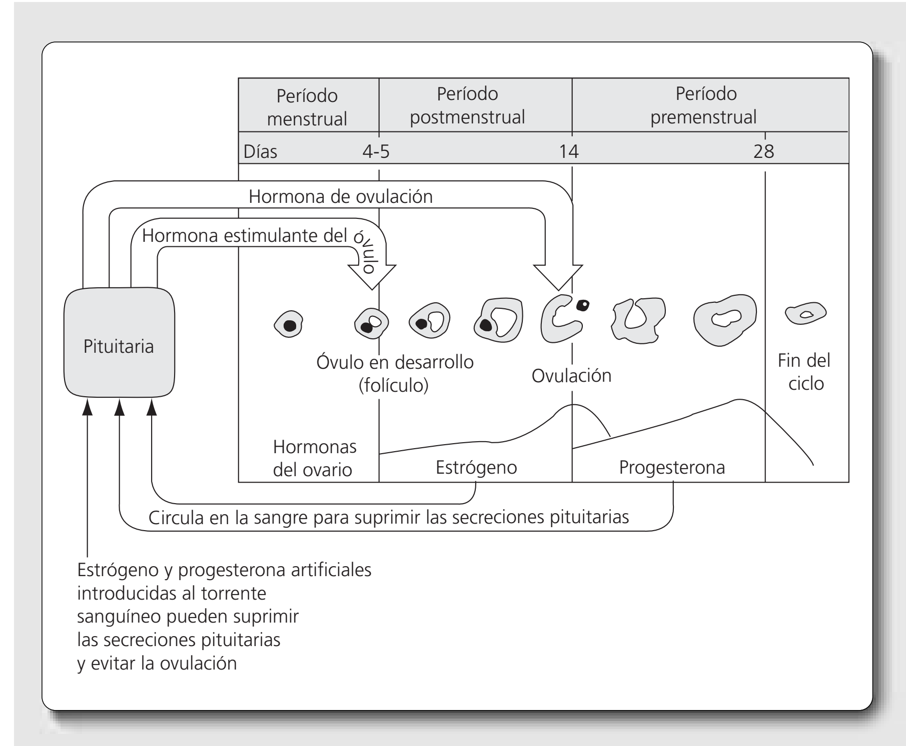


Figura 6.32
El ciclo menstrual de la mujer.

Mestranol

Noretindrona

Noretinodrel

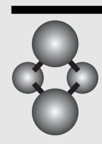
Figura 6.33
Fórmula de algunas progestinas que se han empleado como anticonceptivos.

nas se produce la menstruación, se deja de inhibir a la pituitaria y se inicia de nuevo el ciclo.

El uso de estrógeno y progesterona reprime a la pituitaria y evita la ovulación. Así funcionan las píldoras anticonceptivas, que suministran un exceso de estas hormonas para reprimir artificialmente el funcionamiento de la pituitaria. (Ver figura 6.32).

Los primeros anticonceptivos utilizaban progesterona y estrógenos. En la actualidad se utilizan progestinas, compuestos semejantes a la progesterona que realizan las mismas funciones. (Ver figura 6.33).

A continuación se presenta un texto con información sobre las hormonas. Léelo con cuidado.



EN EQUIPO:

Las hormonas

Colaboración de Rosa Zugazagoitia Herranz, profesora de la UAM-Xochimilco.



Figura 6.34
Rosa Zugazagoitia en su laboratorio de la UAM, unidad Xochimilco.

El término hormona se deriva del vocablo griego *hormao* = excitar, mover, y se aplica a una serie de sustancias orgánicas elaboradas por los seres vivos, en cantidades muy pequeñas, que son difundidas a diferentes puntos del organismo, donde producen cambios fisiológicos importantes, que pueden ser de activación, de inhibición o de regulación.

Las hormonas son mensajeros químicos que se producen en las glándulas endócrinas, es decir glándulas de secreción interna. Para que una hormona actúe es necesario que se una con un receptor específico de la célula. Dichos receptores pueden estar en la membrana celular (receptores de membrana) o en el citoplasma (receptores citosómicos).

Por su estructura, las hormonas pueden clasificarse como:

- *Hormonas tiroideas,* formadas a partir del aminoácido tirosina.
- *Hormonas peptídicas,* formadas por péptidos (de naturaleza proteica).
- *Hormonas esteroidales,* con esqueleto esteroidal.
- *Prostaglandinas.*

Hormonas tiroideas

La glándula tiroides es uno de los sitios donde ocurre el metabolismo del aminoácido llamado tirosina, cuya fórmula está escrita en la figura 6.35. Ya veremos un poco más sobre aminoácidos en la sección “carbohidratos, grasas y proteínas” del capítulo 8 de este texto.

Aquí, la tirosina se convierte en una serie de compuestos yodados de bajo peso molecular, llamados hormonas tiroideas. La ruta metabólica puede resumirse como se hace en la figura 6.36

La **3,3’,5’-triyodotironina (T_3) y la 3,5,3’,5’-tetrayodotironina (tiroxina T_4)** constituyen las hormonas tiroideas activas. Estas hormonas se encuentran en la tiroides unidas, a través de un enlace peptídico, a una proteína llamada *tiroglobulina.* Cuando se estimula la glándula tiroides, la tiroglobulina se hidroliza por la acción de las enzimas proteolíticas presentes en dicha glándula y se secretan las hormonas hacia el torrente sanguíneo a través del cual son transportadas a otros tejidos.

No se conocen con certeza los procesos mediante los cuales la glándula tiroides influye en un amplio espectro del metabolismo basal y de liberación de energía. Son pocas las fases del desarrollo general de los seres humanos que no están reguladas, de alguna forma, por estas hormonas.

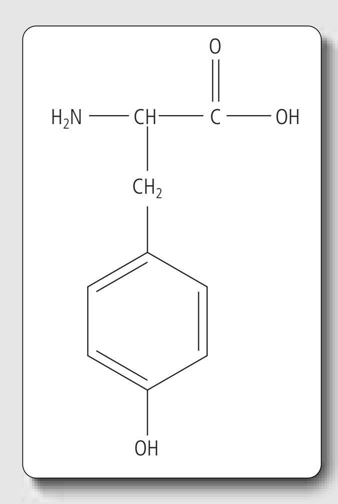


Figura 6.35
Fórmula de la tirosina, el aminoácido metabolizado para la glándula tiroides.

Tirosina $\xrightarrow{I_2}$ 3-Yodotirosina → 3,3',5'-Triyodotironina (T_3)

Tirosina $\xrightarrow{I_2}$ 3,5-Diyoditirosina → 3,5,3',5'-Tetrayodotironina (Tiroxina o T_4)

Figura 6.36
Ruta metabólica de adición de yodo a la tirosina, para formar compuestos mono a tetra iodados.

Una dieta normal proporciona las necesidades diarias de yodo (100 μg), la deficiencia de yodo puede provocar el crecimiento anormal de la glándula tiroides, lo que se conoce como *bocio simple*.

Hormonas peptídicas

Los aminoácidos se unen entre sí para formar péptidos mediante el enlace entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino de otro aminoácido. Emil Fischer fue el primero que propuso esta estructura y le dio el nombre de *enlace peptídico*, a este enlace tipo *amida* (ver figura 6.37).

O
‖
R—C—N—R
|
H

Figura 6.37
Enlace peptídico.

Una gran cantidad de péptidos funcionan como hormonas y regulan diferentes procesos metabólicos.

La ***oxitocina*** (ver figura 6.38) y la ***vasopresina*** (ver figura 6.39) son dos hormonas nonapeptídicas parcialmente cíclicas, producidas por la parte posterior de la glándula pituitaria. Ya veremos un poco más sobre aminoácidos y polipéptidos en la sección "carbohidratos, grasas y proteínas" del capítulo 8 de este texto.

S—S
Cys — Tyr — Ile — Gln — Asn — Cys — Pro — Leu — Gly — NH_2
Oxitocina

Figura 6.38
Fórmula de la oxitocina, un péptido formado por el enlace de nueve aminoácidos. Cys significa cisteína, Tyr es tirosina, Ile es isoleucina, Gln es glutamina, Asn es asparragina, Pro es prolina, Leu es leucina y Gly es glicina.

S—S
Cys — Tyr — Phe — Gln — Asn — Cys — Pro — Arg — Gly — NH_2
Vasopresina

Figura 6.39
Fórmula de la vasopresina, otro nonapéptido. Los símbolos de los aminoácidos que no contiene la oxitocina son Phe como fenilalanina, Arg como arginina.

A pesar de su gran semejanza estructural, sus propiedades hormonales son totalmente diferentes.

La oxitocina regula las contracciones uterinas y la lactancia, y puede administrarse cuando es necesario inducir el trabajo de parto.

La vasopresina regula la secreción de agua a través del riñón, tiene efectos antidiuréticos (se le conoce como hormona antidiurética ADH) y también afecta la presión sanguínea.

La enfermedad *diabetes insípidus*, que se caracteriza por la excreción de una gran cantidad de orina, es causada por la deficiencia de la vasopresina, su tratamiento requiere de la administración de esta hormona.

La insulina pancreática representa, entre otros, un ejemplo de una hormona proteínica formada por dos uniones disulfuro entre dos cadenas polipeptídicas. La insulina disminuye el nivel de glucosa sanguínea favoreciendo su paso hacia las células del tejido hepático y estimulando la formación de glucógeno en los músculos y la formación de lípidos en las células adiposas.

Un defecto en el metabolismo de los carbohidratos además de niveles elevados del metabolismo de los lípidos y las proteínas caracterizan a la enfermedad llamada *diabetes mellitus*, conocida comúnmente como diabetes. El inicio de estas anormalidades metabólicas se debe a la incapacidad del páncreas para producir insulina o bien, a su producción en cantidades insuficientes. La detección de este problema puede ayudar a controlarlo a través de la administración regular de insulina.

Hormonas esteroidales

Algunas hormonas de gran importancia en el organismo tienen un esqueleto esteroidal de ciclopentano perhidofenantreno (ver figura 6.40).

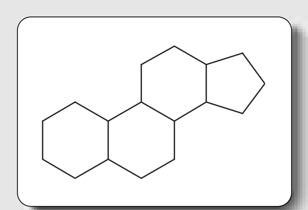


Figura 6.40
Esqueleto del ciclopentano perhidrofenantreno, que caracteriza a todas las hormonas esteroidales.

Las hormonas esteroidales se producen en la capa exterior de las glándulas adrenales y en las gónadas (ovarios en la mujer y testículos en el hombre).

Los esteroides de la corteza adrenal se conocen como adrenocorticoides o corticoides, se agrupan en tres categorías, de acuerdo con su función:

- *Glucocorticoides*
- *Mineralocorticoides*
- *Hormonas sexuales*

Los glucocorticoides regulan la utilización de la glucosa en el organismo, tienden a evitar la acumulación de glucosa en los tejidos y, junto con la insulina, mantienen el equilibrio corporal entre el exceso y la falta de glucosa.

Entre los glucocorticoides más importantes está el colesterol que es un componente estructural de la membrana celular, su presencia puede aportar mayor rigidez a la membrana. El colesterol es imprescindible para la vida, aunque está relacionado también con el transporte de lípidos a través de la sangre, razón por la cual se busca mantenerlo por debajo de cierto nivel, ya que puede llegar a formar placas que dificultan el flujo de la sangre. (Ver figura 6.41).

En la corteza adrenal también se producen las hormonas sexuales secundarias, estrógenos en las mujeres y andrógenos en los hombres; son las causantes de las voces agudas y la ausencia de vello facial en las mujeres, así como de las voces más graves y de la aparición de barba en los hombres.

Las hormonas sexuales femeninas principales se producen en los ovarios, las más importantes son los estrógenos (estrona y estradiol) y la progesterona (ver figura 6.43).

Las hormonas sexuales masculinas principales se producen en los testículos, la más importante es la testosterona, que regula el desarrollo de casi todas las características sexuales en el hombre (ver figura 6.44).

Algunos atletas consumen fármacos llamados **anabólicos**, que son esteroides sintéticos relacionados estructuralmente con la testosterona. Estos fármacos aumentan el desarrollo muscular sin provocar masculinización, su uso está prohibido por las organizaciones mundiales deportivas.

Figura 6.41
Colesterol. Además del ciclopentano perhidrofenantreno característico de las hormonas esteroidales, el colesterol contiene un grupo OH, dos grupos metilo, CH_3, y otro radical de hidrocarburo de ocho carbonos.

Figura 6.43
Fórmulas de las hormonas sexuales femeninas.

Los mineralocorticoides ayudan a retener el cloruro de sodio y a mantener el volumen de líquido en el organismo, un ejemplo de los cuales es la aldosterona (ver figura 6.42), que influye en el metabolismo de los electrolitos y del agua.

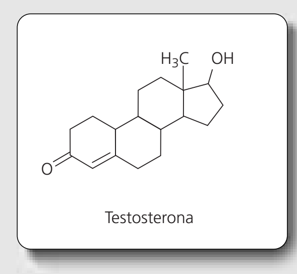


Figura 6.44
Fórmula de la testosterona, la hormona sexual masculina por excelencia.

Figura 6.42
Fórmula de la aldosterona, un mineralocorticoide.

Prostaglandinas

Las prostaglandinas pueden considerarse como hormonas locales ya que actúan en las células donde se producen o en células cercanas y tienen funciones muy variadas. En algunas células inhiben enzimas y en otras, las activan. Deben su nombre a la glándula prostática, de la que se obtuvieron por primera vez.

PGA_1 PGB_1 PGE_2 PGF_2

Figura 6.45
Fórmulas de algunas prostaglandinas.

Las prostaglandinas se agrupan en cuatro grupos principales: PGA, PGB, PGE y PGF, por lo general se escribe un subíndice después de la tercera letra, que indica el número de enlaces dobles de las cadenas laterales.

Las prostaglandinas están ligadas con las propiedades terapéuticas de la aspirina, que se utiliza como analgésico (contra el dolor), antipirético (contra la fiebre) y como antiinflamatorio. Algunas prostaglandinas aumentan la inflamación de los tejidos y actúan en la regulación de la temperatura corporal, las evidencias bioquímicas sugieren que la aspirina inhibe la actividad de una enzima necesaria para la biosíntesis de estas prostaglandinas.

Formen equipos de cuatro personas. Preparen una conferencia de cinco minutos donde se explique el concepto de hormona. Realicen una investigación para completar la información dada en este ensayo con lo que crean necesario. Preséntenle la conferencia a sus compañeros del grupo.

Rendimiento de una reacción

La cantidad de sustancia inicial de reactivo limitante nos permite predecir, mediante las operaciones correspondientes, la porción de productos que podemos obtener, en caso de que todo el reactivo limitante reaccione. A esto se le conoce como el **rendimiento teórico** de la reacción, y representa la máxima cantidad de producto que podemos obtener de la reacción dadas las condiciones existentes.

> El rendimiento teórico de la reacción representa la máxima cantidad de producto que podemos obtener.

En la práctica, no siempre se obtiene todo lo que se predice que se puede obtener. Muchas veces hay pérdidas en el camino. Estas pérdidas pueden ser porque los reactivos no están puros, con lo cual ponemos una cierta cantidad de reactivo pero en realidad no todo lo que ponemos es lo que creemos poner, o porque durante el proceso se queda materia prima o producto en los reactores. Las causas de las pérdidas son diversas y complicadas. En la industria se invierte mucho dinero en reducirlas, ya que significan una baja en las ganancias y un aumento en los contaminantes.

En la práctica, el **rendimiento experimental** es la fracción de la cantidad esperada que se obtiene realmente de la reacción. Siempre es menor que el rendimiento teórico.

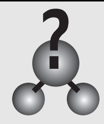
El rendimiento experimental es la fracción de la cantidad esperada que se obtiene realmente de la reacción. Siempre es un porcentaje del rendimiento teórico.

Para determinar la eficiencia de una determinada reacción, usualmente se utiliza el **porcentaje de rendimiento**, el cual describe la proporción del rendimiento experimental con respecto al rendimiento teórico. Para calcularlo se utiliza la razón correspondiente como se indica a continuación:

$$\text{rendimiento experimental}\left[\frac{100\%}{\text{rendimiento teórico}}\right] = \%\text{ de rendimiento}$$

El porcentaje de rendimiento puede ser cualquier valor entre 1 y 100. Mientras más cercano a 100 sea, más óptimo será el proceso.

El porcentaje de rendimiento describe la proporción del rendimiento experimental con respecto al rendimiento teórico.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Porcentaje de rendimiento

En un ejemplo anterior calculamos la cantidad de $MnCl_2$ que se obtiene a partir de 0.11 moles de HCl, de acuerdo con la siguiente reacción:

a) $MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$

Obtuvimos que se producen 3.4607 g de $MnCl_2$ a partir de 4.5 g de MnO_2 y 4 g de HCl. Durante un proceso se obtienen 3.06 g de $MnCl_2$. Calcula el porcentaje de rendimiento de la reacción.

Para resolverlo utilizamos la razón correspondiente. El rendimiento teórico es 3.4607 g. El rendimiento experimental es igual a 3.0600 g. Con esto, el porcentaje de rendimiento es:

$$3.0600\text{ g}\left[\frac{100\%}{3.4607\text{ g}}\right] = 88.42\%$$

b) Para el ejemplo anterior, calcula la cantidad de $MnCl_2$ que se obtiene si el porcentaje de rendimiento durante un proceso es 90%.

Ahora lo que tenemos como datos son el rendimiento teórico (3.4607 g) y el porcentaje de rendimiento (90%).

$$\text{rendimiento experimental}\left[\frac{100\%}{3.4607\text{ g}}\right] = 90\%$$

Lo que nos falta es el rendimiento experimental. Calculándolo sabremos cuánto $MnCl_2$ se produce. Despejamos de la ecuación

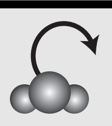
$$\text{rendimiento experimental} = 90\%\left[\frac{3.4607\text{ g}}{100\%}\right] = 3.1146\text{ g}$$

Para analizar los resultados del problema, resumimos los valores en la tabla 6.7.

El rendimiento teórico es la máxima cantidad que se puede obtener, por lo que este valor tiene que ser el más grande de todos los que calculamos. Ahora, cuando el porcentaje de rendimiento fue 88.42%, se obtuvieron 3.0600 g. Esto tiene que ser menos que lo que se obtiene cuando el porcentaje es mayor, 90%. Con este último porcentaje de rendimiento se obtuvieron 3.1146 g, de tal forma que los resultados son coherentes. En la tabla 6.7 se observa que cuando el porcentaje de rendimiento es mayor, la cantidad que se obtiene también es mayor, por lo que los cálculos parecen ser correctos.

Tabla 6.7
Resultados del problema.

Rendimiento	Cantidad obtenida
Teórico (100%)	3.4607 g
90 %	3.1146 g
88.42%	3.0600 g



TE TOCA A TI:
Porcentaje de rendimiento

1) La urea $[(NH_2)_2CO]$ se prepara con la siguiente reacción:

$$NH_3\ (g) + CO_2\ (g) \rightarrow (NH_2)_2CO\ (ac) + H_2O\ (l)$$

Durante un proceso se ponen a reaccionar 60.7 g de NH_3 con 114.2 g de CO_2. Calcula la masa de $[(NH_2)_2CO]$ que se obtiene y la cantidad de reactivo en exceso que queda sin reaccionar. Si el porcentaje de rendimiento es igual a 93%, calcula la cantidad de $(NH_2)_2CO$ que se produce.

2) Calcula el rendimiento de la reacción en cada uno de los vasos de precipitados del DESCÚBRELO TÚ: Reactivo limitante.

Polímeros sintéticos, materiales para cualquier cosa

Hablaremos aquí de los polímeros sintéticos. Los polímeros se obtienen a partir de uno o más monómeros, que son moléculas sencillas, a través de las reacciones llamadas ***de polimerización.***

Cuando un polímero fluye y acepta ser moldeado, extrudido o laminado, se le denomina *plástico*. Dentro de éstos, existen los *termoestables*, que no pueden ser suavizados o remoldeados mediante calentamiento, y los *termoplásticos*, que sí admiten su reprocesamiento. Las resinas epoxi, familiares adhesivos en el hogar, y las espumas de poliuretano de nuestras almohadas son termoestables. La facilidad para reprocesar a los termoplásticos se debe a que sus cadenas poliméricas no están entrelazadas. El polietileno, de uso tan generalizado, y el poliacrilato de metilo, popular sustituto plástico del vidrio, son ejemplos de termoplásticos.

En muchas de sus aplicaciones, los plásticos han sustituido con ventaja al vidrio, al cuero, al algodón, a la cerámica, a la madera y hasta a los metales. Hoy, los materiales plásticos son importantes satisfactores de necesidades, en cualquier sociedad. En los países desarrollados, cada habitante cuenta en promedio con cien kilogramos de plástico. En México, Argentina y Brasil, esta cifra ya supera los quince kilogramos, y su influencia abarca sectores industriales de gran importancia como el automotriz, el electrónico, el de la construcción e inclusive el de la salud.

Los principales tipos de reacción por los cuales se pueden obtener polímeros permiten clasificarlos como ***polímeros de adición o condensación***. En los primeros, se adicionan monómeros que contienen una doble ligadura C=C, en un proceso facilitado por la presencia de un catalizador. En los segundos se forman largas cadenas como resultado de la combinación de dos moléculas de monómero diferentes, mediante la pérdida de alguna molécula pequeña, generalmente agua.

Polímeros sintéticos { Por adición / Por condensación

El compuesto más simple que puede tener una reacción de polimerización por adición es el etileno $CH_2=CH_2$. El polímero resultante, el polietileno, es el polímero más barato y el que se produce en mayor cantidad en el ámbito mundial. Las llamadas "bolsas de plástico" están hechas de polietileno.

$$\text{calor} + C_2H_6 \xrightarrow{\text{catalizador}} H_2 + CH_2 = CH_2$$

Figura 6.46
Reacción de producción del etileno, $CH_2=CH_2$, a partir del etano, C_2H_6, del gas natural.

La materia prima, el etileno, se obtiene por la eliminación de dos átomos de hidrógeno del etano, el segundo componente más importante en el gas natural (ver figura 6.46).

Figura 6.47
La polimerización del etileno constituye un buen ejemplo del uso de catalizadores para unir pequeñas moléculas de una forma específica, y así producir un polímero.

La doble ligadura es la razón de la reactividad de este compuesto. Con la presencia del catalizador adecuado tiene lugar la polimerización (ver figura 6.47).

Se pueden obtener una enorme variedad de moléculas al substituir los átomos de hidrógeno en el etileno por otros átomos o grupos de átomos, y con ellos también una gran variedad de polímeros de adición, como se muestra en la tabla 6.8

Tabla 6.8
Algunos polímeros de adición

Monómero	Polímero	Usos principales	Monómero	Polímero	Usos principales
Etileno	Polietileno	Bolsas, botellas, juguetes	Cloruro de vinilo	Policloruro de vinilo PVC	Discos fonográficos, artículos de piel artificial mangueras
Propileno	Polipropileno	Botellas, detergente, artículos moldeados	Acrilonitrilo	Poliacrilonitrilo	Vidrios, plásticos, fibras (Orlón, Milón)
Estireno	Poliestireno	Artículos moldeados, espuma aislante	Tetrafluoroetileno	Polietrafluoroetileno	Teflón, películas resistentes al calor

Ahora nos toca entrar al tema de las reacciones de síntesis de un polímero por condensación. La reacción de esterificación entre un ácido orgánico y un alcohol es la que tiene lugar en la fabricación de polietiléntereftalato o resina poliéster, un sustituto del algodón. La figura 6.48 muestra el primer paso de esta reacción de esterificación.

Figura 6.48
Primer paso de la esterificación de un diácido (el ácido tereftálico) con un dialcohol (el etilenglicol): El OH del alcohol reacciona con el H ácido, formándose agua.

$$\ldots -O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-CH_2-CH_2-\ldots$$

Figura 6.49
En la reacción de la figura 6.48 quedó libre un grupo ácido, HOOC–, y un grupo alcohol, –OH, así que es posible la condensación de más unidades monoméricas, hasta producir el polietilentereftalato; la fibra poliéster, un magnífico sustituto del algodón.

Posteriormente, ambos grupos libres, el –COOH ácido y el –OH del alcohol, pueden seguir reaccionando con otras moléculas de alcohol o ácido. El proceso continúa hasta obtenerse largas cadenas de poliéster, el polietilentereftalato (PET) (ver la figura 6.49).

Otro ejemplo de polimerización por condensación es la obtención del Nylon 6,6 . En este caso reaccionan una diamina (hexametiléndiamina) con un diácido (el ácido adípico, de seis carbonos), dando como resultado la poliamida llamada Nylon 6,6 (ver la figura 6.50)

Gran parte de la producción de plásticos es eliminada en forma de desechos. Pero ese "eliminada" es un decir. Uno de los más graves problemas asociados con los plásticos es su indestructibilidad. Es conocida por todos la presencia de bolsas, botellas y otros objetos de plástico en playas, ríos, lagunas y predios. De forma conservadora se estima que en el mundo, cada año, alrededor de 250,000 toneladas de plástico tienen como destino final el medio ambiente, en donde se acumulan como basura. En algunas ciudades parte de ese plástico se recicla y sirve posteriormente para la producción de bolsas y otros productos.

$$\left[-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\right]_n$$

Figura 6.50
Nylon 6,6. La letra *n* indica que un gran número de las unidades encerradas entre paréntesis se repiten, unas tras otras, formando la cadena polimérica.

Estos objetos plásticos, que están por todas partes, no son biodegradables. Debido al gran tamaño de sus moléculas, los microorganismos bacterianos, responsables de la degradación de muchos de los desechos sólidos, son incapaces de atacar a los plásticos. Por otro lado, la combustión de los mismos puede desprender gases tóxicos, de ahí que quemarlos no sea una solución para su eliminación.

La proliferación de basura plástica puede resolverse, pero para ello hace falta que todos participemos. La manera más simple de hacerlo es el reciclaje. Si todos clasificáramos nuestra basura y separáramos los objetos de plástico de los de vidrio, metal y materia orgánica, la reutilización de plásticos, metales y vidrio sería más factible.



DESCÚBRELO TÚ: Formación de nylon

¿Cómo se forma el nylon?

La reacción que vamos a utilizar está representada por la siguiente ecuación química:

$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + Cl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl \rightarrow -[NH(CH_2)_6-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}]- + 2HCl$$

Material

- Pinzas
- Matraz de 250 mL
- 2 agitadores de vidrio
- Guantes de plástico
- 50 mL 0.5M de hexametilendiamina (1,6-diaminohexano) $H_2N(CH_2)_6NH_2$, en una disolución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH). [Para prepararla, disolver 3.0 g de $H_2N(CH_2)_6NH_2$ más 1.0 g de NaOH en 50 mL de agua destilada]
- 50 mL 0.2 M de "sebacoyl chloride", el dicloruro del ácido adípico, ($ClCO(CH_2)_8COCl$), en hexano (para prepararlo, disolver de 1.5 mL a 2.0 mL de $ClCO(CH_2)_8COCl$ en 50 mL de hexano)
- colorante o fenoftaleina (opcional)

Procedimiento

Pon mucho cuidado en las siguientes indicaciones. Utiliza los guantes para realizar este experimento. La hexametilendiamina (1,6-diaminohexano) y el "se-

cobyl chloride”, son irritantes si tocan la piel, los ojos y el sistema respiratorio. El hidróxido de sodio es extremadamente cáustico y puede causar severas quemaduras. ***Se debe evitar el contacto con la piel y los ojos***. El hexano es extremadamente inflamable. Los vapores de hexano pueden irritar el sistema respiratorio y en altas concentraciones puede actuar como un narcótico.

Coloca la disolución de hexametilendiamina en el matraz de 250 mL. Muy despacio coloca la disolución del “sebacoyl chloride” como una segunda capa en la parte superior de la disolución de hexametilendiamina. Minimiza la agitación en la interfase. Con las pinzas, pesca la película de polímero que se forma en la interfase de las dos disoluciones y jálalo con cuidado hacia el centro del matraz. Enreda el polímero en el agitador de vidrio. Lávalo cuidadosamente con agua o etanol antes de tomarlo con las manos.

El colorante o la fenoftaleína se pueden utilizar para aumentar la visibilidad de la interfase líquida.

¿Cómo se forma el nylon?



CTS Materiales:

Pinturas

Colaboración del doctor Jesús Gracia Fadrique[3]



Figura 6.51
El doctor Jesús Gracia, en su laboratorio de la UNAM.

Dentro de la gran variedad de pinturas y recubrimientos para uso doméstico e industrial, encontramos dos grandes familias: base agua y base disolvente. Las pinturas conocidas como de aceite o alquidálicas pertenecen al segundo grupo, que junto con las epóxicas y de poliuretano se constituyen como las más abundantes en el mercado. Sin embargo, por su importancia en volúmenes de producción, por la tendencia en los mercados mundiales y por su aspecto de bondad ecológica, las pinturas base agua son las de mayor relevancia y nuestro tema a comentar.

Hoy en día, la formulación de pinturas es uno de los terrenos de mayor importancia e investigación científica en el campo de los materiales. Cuando aplicamos una pintura para mejorar o cubrir un substrato sólido, estamos formando una película que ya seca presenta espesores entre 1 y 3 milésimas de centímetro. Esta delgada película es el resultado de un sin número de requisitos a cumplir. En el caso de pinturas con base de agua, por ejemplo, encontramos que resisten alrededor de 10,000 ciclos de tallado con un cepillo, agua y jabón, requieren presentar un alto poder cubriente para que en una o dos aplicaciones oculten la superficie original, mostrar resistencia a la luz, el calor y la humedad, formar una película uniforme sin cráteres o fisuras, aceptar los diferentes colores que exige el mercado, presentar alta adhesión y secado rápido.

Desde nuestra visión fisicoquímica, una pintura base agua es un sistema coloidal altamente complejo, donde la fase continua es mayoritariamente acuosa y la fase dispersa está constituida por partículas poliméricas de alto peso molecular, pigmentos orgánicos o inorgánicos y extendedores o cargas de materiales sólidos que permiten separar, optimizar y economizar la cantidad de polímero y pigmento para impartir las propiedades ópticas y estructurales deseadas. La fase acuosa, fundamentalmente una disolución que contiene modificadores de evaporación, humectantes, dispersantes, emulsificantes, antiespumantes, coalescentes y en especial modificadores reológicos que imparten a la pintura viscosidades altas.

Uno de los mejores ejemplos de un sistema de partículas poliméricas coloidales en medio acuoso son los pegamentos blancos dispersados en agua y los selladores para muros empleados antes de aplicar un recubrimiento. Estas partículas constituyen lo que en el mundo de las pinturas se conoce como una emulsión látex (dispersión líquido-líquido), de polímero en agua, y que representan la base de calidad de un recubrimiento. Estas partículas dispersas, son el resultado del diseño de micro-reactores confinados en pequeñas gotas que

[3] Profesor de carrera de la Facultad de Química de la UNAM, en la Ciudad de México.

dan origen a una alta masa molecular. ¿Cómo operar estos micro-reactores y cómo se forman estas micropartículas?

Si dos líquidos parcialmente miscibles son agitados, uno de ellos se fracciona (fase dispersa) en el otro (fase continua); al suspender la agitación el sistema retorna a su estado original: dos fases y mínima área de contacto. Para mantener al líquido disperso sin agregación (coalescencia) es necesario emplear terceros componentes que disminuyan la energía de la superficie o tensión superficial entre los dos líquidos. Estos materiales identificados como emulsificantes o tensoactivos presentan un doble carácter con relación al agua: una porción de tipo hidrocarbonada, repulsiva al agua, y otra atractiva al agua. Dada esta ambigüedad estructural, su posición energética más favorable es la de enviar la parte hidrocarbonada a la fase no acuosa y la parte atractiva al agua a la fase acuosa (ver figura 6.52).

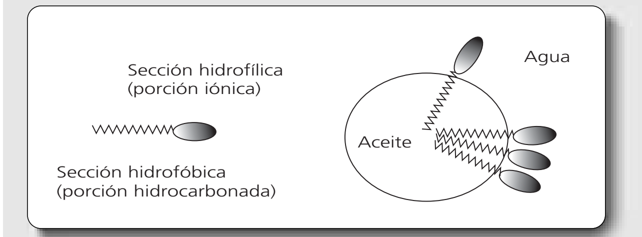


Figura 6.52
Colocación más favorecida de un tensoactivo, con la porción hidrocarbonada en la fase no acuosa y la porción iónica atractiva al agua hacia la fase acuosa.

De esta forma y gracias a la disminución de la tensión superficial, será posible formar y conservar estas pequeñas gotas. Si la fase orgánica es un monómero de tipo acrílico, o como el estireno, o como el acetato de vinilo, que contienen dobles ligaduras susceptibles de abrirse mediante un iniciador y reaccionar, tendremos en cada gota un micro-reactor que disipa fácilmente su calor de reacción al medio ambiente acuoso y formaremos partículas con una alta masa molecular. El resultado al concluir esta reacción bajo control, será un líquido lechoso que observado al microscopio mostrará una gran cantidad de micro-gotas en constante movimiento. Si aplicamos este líquido en una placa de vidrio, el agua se perderá por evaporación, las partículas se acercarán mientras se pierde agua y finalmente formarán una capa continua y translúcida adherida a la placa de vidrio.

Esta emulsión es la materia base de toda pintura moderna en su versión acuosa, en donde se tendrán que incorporar el resto de los componentes y entre los cuales el pigmento, sólido insoluble, de origen orgánico o inorgánico es el responsable de aportar color y/o poder cubriente. (ver tabla 6.9)

Tabla 6.9
Pigmentos utilizados en la fabricación de pinturas.

Componente químico	Color
TiO_2	Blanco
ZnO	Blanco
Azul ftalocianina	Azul
FeO	Amarillo
Fe_2O_3	Rojo
C	Negro

La capacidad cubriente de un recubrimiento está relacionada con el número de aplicaciones requeridas para ocultar el substrato original e imprimir un nuevo color o apariencia. Esta capacidad se encuentra íntimamente relacionada con la diferencia en índices de refracción entre el pigmento y el polímero que forma la emulsión; a mayor diferencia en índices de refracción, mayor dispersión luminosa.

Un indicador "grueso" del poder cubriente es la función F de la ecuación de Fresnel:

$$F = (\eta_1 - \eta_2)^2/(\eta_1 + \eta_2)^2$$

donde η_1: es el índice de refracción del pigmento; y η_2 es el índice de refracción del medio (polímero).

La tabla 6.10 muestra los valores de los índices de refracción para diferentes pigmentos y polímeros, de donde nos percatamos que el dióxido de titanio, TiO_2, en sus dos variedades, es el mejor candidato en poder cubriente por su elevado índice de refracción. Además de esa característica se requiere estabilidad química, fotoquímica y un tamaño de partícula apropiado. Para que la luz sea dispersada de manera eficiente, el diámetro de la partícula de TiO_2 debe ser de un orden de magnitud cercano a la mitad de la longitud de onda de la radiación incidente y esto corresponde a un diámetro promedio de 0.25 μm. Es en este ámbito de dimensiones, donde se encuentran los sólidos contenidos en una pintura, como son los carbonatos, silicatos, tierras de diatomáceas, micas que permiten separar al pigmento y propinar mejores propiedades estructurales, mecánicas y económicas.

Tabla 6.10
Índice de refracción de algunos pigmentos.

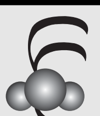
Pigmento	Índice de refracción (η_1)
Dióxido de titanio (rutilo)	2.70
Dióxido de titanio (anatásico)	2.55
Óxido de zirconio	2.40
Óxido de antimonio	2.30
Óxido de zinc	2.02
Litopón*	1.84

*Mezcla de sulfato de bario, sulfato de zinc y óxido de zinc.

La incorporación de estos sólidos a un medio acuoso, donde dichos sólidos presenten elevadas energías de cohesión, representa un reto técnico importante en los procesos de formulación. Para abatir esta energía de unión, sólido-sólido, es necesario el empleo de tensoactivos con carácter humectante que permitan el ingreso y separación de estas partículas mediante la reducción de la tensión superficial. Después de esta etapa, donde se promueve el ingreso de agua en los espacios interpartícula, es necesaria su separación y también evitar la reaglomeración del sólido, mediante el uso de dispersantes que además de su actividad superficial, logran la adsorción en las paredes sólidas y proporcionan carga eléctrica que impide la cercanía de las partículas.

Estos agentes, humectantes y dispersantes, no pueden actuar por solo contacto, requieren del empleo de potentes agitadores con una elevada capacidad de corte para facilitar el trabajo superficial del humectante y el dispersante.

Como materiales auxiliares que preserven el estado de dispersión, es posible recurrir a materiales poliméricos que en solución incrementen la viscosidad del sistema. Sin embargo, la función principal de estos polímeros es la de aportar propiedades reológicas (propiedades de flujo) específicas para la aplicación de la pintura. Estos requisitos son el de presentar altas viscosidades a bajo corte, nivelación de la aplicación, baja viscosidad en alto corte y resistencia química y biológica contra hongos y bacterias.



DE FRONTERA:
Polímeros en medicina

El uso de polímeros en aplicaciones biomédicas se ha incrementado en las últimas dos décadas. Su empleo en cirugías torácicas y maxilofaciales, así como en implantes dentales es ahora una práctica común y de gran utilidad.

Para algunas de las aplicaciones de los polímeros en la medicina se necesita que éstos sean biodegradables. Los polímeros biodegradables tienen tres usos principales: 1) como andamios temporales; 2) como barreras temporales; y 3) como lugares para almacenar y suministrar medicamentos.

Como andamios temporales se utilizan cuando los tejidos naturales están debilitados por algún trauma y requieren soporte artificial. Para una lesión que está en proceso de cicatrización es importante sostener ambos lados de la herida pegados. El polímero se utiliza para esto durante los primeros seis días o hasta que se produce suficiente colágeno para mantener los tejidos juntos sin ayuda. Esto hace que la cicatrización sea mejor y se logra una cicatriz más delgada. Estos mismos polímeros biodegradables se utilizan como soportes en cirugías de vesícula, de uretra y de corazón por mencionar algunos ejemplos, donde lo importante es que la cicatrización sea más fuerte y rápida.

Como barreras temporales se utilizan después de una cirugía en los tendones, el corazón o la espina dorsal. Después de una cirugía de estas se suele producir la fibrosis. La fibrosis causa debilitamiento y dolor. Con las barreras temporales esto se puede evitar, ya que los polímeros se colocan en el lugar donde se puede producir la fibrosis. Los polímeros permanecen *in situ* hasta que toda la fibrina causante de la fibrosis se degrada, absorbe y secreta. El polímero colocado en el interior del organismo se degrada después de un tiempo, cuando ya ha realizado sus funciones.

Para utilizarlos como almacén y dosificadores de medicamentos, en los polímeros se incluye una gran cantidad de medicamento, digamos, el 50% en masa. Cuando el polímero se degrada adentro del organismo, el medicamento se libera. Si se controla el tiempo de degradación y la cantidad de medicamento que se libera cuando el polímero se degrada, se puede tener un

material que administre la medicina cuando se necesita y en las cantidades que se requiere. Los polímeros se utilizan como acarreadores de medicamentos con la finalidad de administrar sistemáticamente ciertas medicinas en el organismo. Con esta tecnología se evitan problemas de toxicidad asociados a la dosis de la medicina.

También se utilizan en medicina los polímeros que no son biodegradables. Los polímeros no biodegradables pueden emplearse como biosensores, para lo cual tienen que ser electroactivos o conductores. Un ejemplo son los polímeros derivados de la anilina, que son electroactivos debido a que pueden estar en diferentes estados de oxidación. Estos polímeros tienen una gran estabilidad y su conductividad se puede controlar eficazmente, por lo que son los más utilizados como biosensores.

QUÍMICA IBEROAMERICANA:

La química de productos naturales en Latinoamérica

Colaboración de Guillermo Delgado Lamas.



Figura 6. 53
Guillermo Delgado Lamas es investigador del Instituto de Química de la UNAM y editor de la revista de la Sociedad Química de México.

Pioneros en investigación y orígenes de la industria moderna de los esteroides

Es generalmente reconocido que pueden encontrarse notables similitudes en toda Iberoamérica dados los paralelismos culturales y analogías en el desarrollo histórico de los países que la conforman. Tal es el caso en la química de productos naturales orgánicos. Así, la acumulación del conocimiento empírico por parte de los habitantes meso y sudamericanos desde la época precolombina ha conformado una tradición herbolaria que persiste en la actualidad, y que en muchos casos ha constituido el punto de partida para diversos estudios, entre ellos, precisamente las investigaciones químicas de las plantas. En la época colonial se transcribieron los modelos de estudio e investigación de la península ibérica y se llevó a cabo un intenso mestizaje cultural que permitió la introducción de especies vegetales europeas y la adaptación de sus usos en América. Posteriormente sobresalen algunos naturalistas que pueden mencionarse como los precursores en el estudio de la química de productos naturales en la región, como Leopoldo Río de la Loza (1807-1876) en el caso de México.

Es en la primera mitad del presente siglo cuando se inician las actividades sistemáticas de estudio e investigación química de los productos naturales orgánicos (1930-1950 en Brasil, México, Chile y Argentina). También puede identificarse la influencia de la inmigración europea hacia algunos países iberoamericanos, y su incidencia en el desarrollo de la química en general. Así, los grupos de investigación en química de productos naturales en Iberoamérica han abordado la tarea de investigar la composición química de las plantas de sus regiones, con un particular énfasis en las plantas endémicas. Estas actividades, a lo largo de cinco o seis décadas de trabajo dedicado y minucioso, han integrado un cúmulo considerable de conocimiento, sin embargo, considerando la magnitud de la diversidad vegetal en Latinoamérica [Halffter 1992], y el elevado número de endemismos en la flora regional [Bye 1995], sólo se ha investigado una mínima parte de la vegetación y serán necesarias varias generaciones de investigadores para lograr un cabal conocimiento de los constituyentes químicos de las diversas fuentes naturales (flora y fauna terrestre y marina) en Iberoamérica.

A continuación se hace una descripción sucinta de los principales grupos pioneros de investigación en la química de productos naturales orgánicos en Latinoamérica, sin pretender llevar a cabo una revisión histórica exhaustiva sobre el tema, y posteriormente se hará una reseña resumida referente al origen de la industria de los esteroides, la cual se desarrolló vigorosamente gracias al conocimiento generado por la investigación química de los productos naturales orgánicos.

Argentina tiene posiblemente una tradición más temprana en las actividades sistemáticas de estudios químicos, debido principalmente a las actividades del Prof. Venancio Deulofeu, quien desde la década de los veinte realizó investigaciones en el campo de la química orgánica general, destacando estudios sobre sacáridos [Deulofeu 1929, Cerezo y Deulofeu 1966], y posteriormente incorporó en sus líneas de investigación diversos estudios de la flora de Argentina, realizando importantes y pioneras contribuciones en el área de los alcaloides [Deulofeu 1940]. La intensa actividad de investigación de este distinguido académico se refleja en la constancia de su producción científica la cual se encuentra publicada en varias revistas internacionales a lo largo de casi seis décadas.

En México puede mencionarse la obra de Francisco Giral, inmigrante español, quien realizó actividades académicas desde los años cuarenta sobre diversos aspectos en química de productos naturales, inicialmente en el Instituto Politécnico Nacional, y posteriormente en la Universidad Nacional Autónoma de México, y quien se destacó principalmente como docente de la química farmacéutica [Kravzov, 1992]. En la misma institución universitaria realizó investigaciones sobre productos naturales orgánicos el distinguido académico Jesús Romo Armería quien incidió brillantemente en la investigación sobre esteroides, sobre alcaloides, y en la determinación de la composición química de diversas especies de plantas mexicanas desde la década de los años cuarenta, y a lo largo de más de tres décadas desarrolló una labor excepcional de investigación [Romo, 1967; Romo, 1970, Romo de Vivar, 1985]. Bajo la acertada dirección del doctor Romo Armería se formó una generación de científicos mexicanos en el área de productos naturales orgánicos. Más recientemente Alfonso Romo de Vivar ha llevado a cabo sobresalientemente el estudio químico de diversos grupos de vegetales taxonómicamente definidos de la familia Compositae [Romo de Vivar, 1985]; Lydia Rodríguez-Hahn, inmigrante española, realizó contribuciones significativas a la reactividad química de algunos productos naturales y sobre la composición química de ciertas especies de la familia Labiatae [Rodríguez Hahn, 1994, 1996], y Tirso Ríos ha llevado a cabo contribuciones notables al conocimiento de la química de vegetales de la familia de las compuestas, leguminosas e insectos [Ríos, 1965; Ríos, 1967; Quijano, 1996]. Estos distinguidos investigadores laboran en la Universidad Nacional Autónoma de México. Pedro Joseph-Nathan, egresado de la misma institución y actualmente en el Instituto Politécnico Nacional, ha sido un distinguido y prolífico investigador sobre espectroscopía, síntesis y determinación estructural de diversas substancias naturales [Joseph Nathan, 1989]. El Dr. Xorge A. Domínguez constituyó desde los años sesenta un grupo importante de investigación en Monterrey, México, el cual perduró durante casi tres décadas, y se abocó al estudio de las plantas empleadas tradicionalmente en la región para diversos fines [Domínguez, 1977].

En Chile puede mencionarse la labor del inmigrante alemán Herbert H. Appel de la Universidad Técnica Federico Santa María en Valparaíso, como uno de los pioneros en la investigación de productos naturales en ese país, orientando sus trabajos sobre la composición química de la flora de Chile desde los años cuarenta [Appel, 1959; Appel, 1960]. Mario Silva, quien realizó estancias académicas en México e Inglaterra, inició desde los cincuenta en la Universidad de Concepción, investigaciones sobre diversas plantas chilenas [Martín, 1984; Bittner, 1988]. Por aquellos años, Juan Garbarino, quien actualmente labora en Valparaíso, realizó estudios sobre los alcaloides de diversas Solanaceas [Bianchi, 1960; Marini-Bettolo, 1961].

Brasil posee indudablemente un amplio desarrollo en el campo de la investigación de productos naturales orgánicos, ya que además de la existencia de varios centros de investigación consagrados específicamente al estudio de esta área del conocimiento, se identifican numerosos grupos de trabajo en diferentes ciudades del país. El Profesor Otto R. Gottlieb, inmigrante europeo que labora en el Instituto de Química de la Universidad de Sao Paolo, es indudablemente uno de los artífices y pioneros en este desarrollo, y su investigación en el área de la ecología química y las interpretaciones integrativas de los resultados de estudios fitoquímicos, resultan sobresalientes. Las correlaciones sistemáticas entre la ecología y la vegetación, y las aportaciones predictivas referentes a los metabolitos secundarios presentes en la flora desde una perspectiva evolutiva son las contribuciones principales que ha realizado el grupo del distinguido científico [Gottlieb, 1982; 1993; 1995]. Tales contribuciones, por su profundidad y grado de integración, pueden considerarse de calidad científica excepcional. Asimismo, es pertinente mencionar el importante papel del Profesor Gottlieb como formador de grupos de investigación en otros países, principalmente en Colombia y Costa Rica.

Otro grupo de investigación latinoamericano lo constituyó el Prof. Patrick Moyna de la Facultad de Química en Montevideo, Uruguay, que desde hace varias décadas ha realizado investigaciones sobre diversos vegetales de la región [Rossini, 1996], entre los

que destacan las plantas de la familia Solanaceae [Ferreira, 1996]. Tatsuhiko Nakano, del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, y Alfredo Usubillaga, de la Universidad de los Andes en Mérida, Venezuela, han realizado contribuciones significativas en el area de la química de productos naturales, especialmente sobre transposiciones de diterpenos tetracíclicos [Nakano, 1991] y sobre los constituyentes químicos de diversas especies endémicas [Nakano, 1991b].

El Dr. Antonio González del Centro de Productos Naturales Orgánicos de La Laguna, Tenerife, España, ha participado activamente la formación de grupos de investigación en diversos países de Sudamérica, ya que bajo su dirección se han graduado o especializado numerosos académicos latinoamericanos y el distinguido investigador ha colaborado en diversas investigaciones sobre las plantas iberoamericanas [González, 1977].

Uno de los desarrollos más exitosos sobre química de productos naturales desde el punto de vista económico fue el empleo de ciertas plantas como materias primas para la producción industrial de esteroides. Alrededor de 1940, Russell E. Marker (entonces Profesor del Colegio Estatal de Pensilvania, Estados Unidos) descubrió un procedimiento químico: transformar la diosgenina (**a**, figura 6.54) en progesterona (**e**). La diosgenina (**a**) es una sustancia natural que había sido descubierta algunos años antes por químicos japoneses a partir de una planta del género *Dioscorea* en Asia [Tsukamoto 1936], y la progesterona (**e**), es una sustancia esteroidal denominada hormona del embarazo, debido a su aparición en el metabolismo humano femenino después de la fecundación. La progesterona tenía en aquel momento un alto valor comercial, debido a su difícil aislamiento, el cual se llevaba a cabo mediante el laborioso procesamiento de glándulas y órganos de reses, y los rendimientos en la obtención de esta sustancia eran bajos.

El procedimiento químico que se ilustra en la figura 6.55 se conoce como degradación de Marker y consiste en tratar la diosgenina (**a**) con anhídrido acético para formar el diacetato de pseudodiosgenina (**b**), el cual se hace reaccionar con anhídrido crómico en medio ácido para formar acetato de 16-deshidro-pregnenolona (**c**). La reducción catalítica con hidrógeno y paladio como catalizador de **c** permite la formación del acetato de pregnenolona (**d**), y la reacción de éste con bromo en medio ácido y oxidación con trióxido de cromo, seguido por tratamiento con cinc en ácido acético, permite la obtención de la progesterona (**e**) [Marker 1940].

Marker, convencido de la viabilidad industrial de su procedimiento químico, realizó numerosas expediciones botánicas en diversas partes de México en búsqueda de vegetales del grupo de las dioscóreas, los cuales presumiblemente podrían constituir una fuente natural abundante de diosgenina (**a**), que a su vez sería

Figura 6.54
Transformación de la diosgenina **(a)** a la progesterona **(e)**.

la materia prima para la obtención de la progesterona (**e**). Efectivamente, al analizar químicamente las raíces del "barbasco" (*Dioscorea decomposita*) y de la "cabeza de negro" (*D. macrostachya*), plantas silvestres colectadas en el estado de Veracruz, y que crecen en el sur y sureste de la República Mexicana, encontró un rendimiento alto de diosgenina (**a**), el cual resultaba aprovechable desde el punto de vista económico, considerando el costo que implicaban las transformaciones químicas necesarias para la obtención de la progesterona (**e**). Marker implementó un laboratorio en la Ciudad de México para el aislamiento de la diosgenina a partir de los vegetales colectados, y su transformación a progesterona, y en enero de 1944, junto con dos mexicanos de origen europeo: Emeric Somlo y Federico Lehmann fundaron la compañía farmacéutica *Syntex* en la Ciudad de México. Esta compañía incidió de manera importante en la industria de los esteroides a nivel mundial, debido inicialmente a la producción masiva de progesterona, y posteriormente a la producción de otras hormonas esteroidales a partir de ella, como la testosterona, la estrona y el estradiol. La progesterona se cotizaba por aquellos años en alrededor de 200 dólares/gramo. La producción masiva de progesterona por *Syntex* no sólo abatió los precios de esta substancia a nivel mundial a casi 2.0 dólares/gramo en unos cuantos años, sino que proporcionó su accesibilidad a numerosos laboratorios en el mundo los cuales realizaron investigaciones y estudios multidisciplinarios adicionales [Lehmann, 1973].

Gracias a estas actividades, los esteroides constituyen actualmente un grupo importante de agentes terapéuticos prototípicos para diversos tratamientos, y el hallazgo y empleo de una fuente natural apropiada para su obtención es un ejemplo idóneo que puede ilustrar la aplicación práctica de los descubrimientos en la química de productos naturales en Latinoamérica.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Fórmula mínima y fórmula molecular

1. El análisis de una muestra indica que contiene 36.81% de Fe y 47.88% de Ti. El resto es oxígeno. Con estos datos, determina la fórmula mínima de este compuesto.

2. Determina la fórmula mínima del merthiolate, cuya composición elemental es: 26.70% de C, 2.24% de H, 7.90% de O, 5.68% de Na, 7.92% de S y 49.45% de Hg. Si la masa molar del merthiolate es igual a 404.82 g/mol, determina la fórmula molecular.

3. El fluoruro de estaño suele agregarse a las pastas dentales como un ingrediente para evitar las caries. Su composición elemental indica que contiene 24.25% de F y 75.75% de Sn. Con estos datos, determina su fórmula mínima.

4. Determina las fórmulas mínimas de los compuestos que tienen la composición elemental siguiente:

a) 1.65% de H, 19.68% de C, 78.66% de O
b) 33.88% de Cu, 14.94% de N, 51.18% de O
c) 55.26% de K, 14.59% de P, 30.15% de O
d) 43.3% de Na, 11.35% de C, 45.3% de O
e) 34.28% de C, 6.71% de H, 45.67% de O, 13.33% de N
f) 25.92% de N, 74/08% de O
g) 42.10% de C, 8.77% de H, 49.12% de N
h) 40.3% de C, 6.04% de H, 53.69% de O

5. La cafeína es un estimulante del sistema nervioso central. Una muestra de 7.8 g de cafeína contiene 49.5% de C, 5.2% de H, 28.87% de N y 16.5% de O. Determina su fórmula mínima y su fórmula molecular. La masa molar de la cafeína es 194 g/mol.

6. El glutamato monosódico es un realzador del sabor. Utilizado en exceso provoca lo que se llama el "Síndrome del Restaurante Chino", cuyos malestares son similares a los de un infarto. El nombre del malestar se debe a que las primeras personas en presentarlo estaban en restaurantes de comida china. Una muestra de 17.5 g de glutamato monosódico tiene 6.2 g de C, 0.8 g de H, 6.6 g de O, 1.5 g de N y el resto es de sodio. Determina la composición elemental, la fórmula mínima y la fórmula molecular. La masa molar del glutamato monosódico es 169 g/mol.

7. Una muestra de 247 g de uno de los componentes del esmog tiene 48.9 g de C, 6.2 g de H, 28.6 g de N y el resto es oxígeno. Determina la composición elemental y la fórmula mínima del compuesto.

8. Uno de los compuestos responsables del olor a ajo es la alicina. Se analizó una muestra de 10 g de alicina, y se encontró que 4.4 g eran de C, 0.62 g eran de H, 4.00 g eran de S y 0.98 eran de O. La masa molar de la alicina es 162 g/mol. Determina la composición elemental, la fórmula mínima y la fórmula molecular. Compara la fórmula molecular de la alicina con la fórmula molecular del compuesto responsable del llanto cuando una persona corta cebolla (C_3H_6SO). Anota las similitudes y las diferencias entre ambos compuestos.

9. El cianógeno es empleado como gas para soldadura de metales resistentes al calor. La fórmula mínima del cianógeno es CN. Una cantidad de 1.73 g de este compuesto ocupa 0.82 litros a 1 atm de presión y una temperatura de 300 K. ¿Cuál es la fórmula molecular del cianógeno?

10. Una muestra de 100.0 mg de un compuesto que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno se quemó en presencia de oxígeno, dando CO_2 y H_2O. Se colectaron respectivamente 199.8 mg de CO_2 y 81.8 mg de H_2O. ¿Cuál es la fórmula mínima de este compuesto?

Composición elemental

11. Utiliza al etano (C_2H_6) como ejemplo para explicar con tus propias palabras el significado de fórmula mínima, fórmula molecular y composición porcentual.

12. Determina la composición elemental de los siguientes compuestos:
a) C_6H_6
b) K_2SO_4
c) CS_2
d) KNO_3
e) Mg_3N_2
f) Li_2CO_3
g) $(NH_2)_2CO$

13. El nitrato de amonio (NH_4NO_3), la guanidina ($HNC(NH_2)_2$) y la urea $(NH_2)_2CO$ son sustancias que se utilizan como fertilizantes. Averigua porqué son buenos fertilizantes, parece ser que contienen un elemento clave. Determina la composición elemental de cada uno y decide cuál es la mejor sustancia para utilizarla como fertilizante.

14. Un coche que viaja a 15 km/hr emite cada kilómetro 100 g de monóxido de carbono. ¿Cuánta cantidad de sustancia de CO emite por kilómetro este automóvil?

15. El latón amarillo que se utiliza en la fabricación de herramientas es una aleación formada por 67% de cobre y 33% de cinc. Calcula la cantidad en gramos de cobre que contiene una herramienta de 100 g hecha de latón amarillo.

16. El acero inoxidable es una aleación formada por 80.6% de Fe, 0.4% de C, 18% de Cr y 1% de Ni. Calcula la cantidad en gramos de cada uno de estos elementos que hay en un utensilio de acero inoxidable con masa de 50 g.

17. La plata que se utiliza para la fabricación de anillos es una aleación formada por 92.5% de Ag y 7.5% de Cu. Calcula la cantidad de plata que contiene un anillo que tiene una masa de 10.5 g.

18. Si 2.19 g del compuesto X es quemado y se producen 7.40 g de dióxido de carbono, CO_2. ¿Qué % en masa del compuesto X es carbono?

Cálculos estequiométricos

19. ¿Qué es una reacción química? ¿Qué es una ecuación química? ¿Cuáles son las diferencias y las similitudes entre una reacción química y una ecuación química?

20. Un exceso de NaOH es tratado con 1.12 litros de cloruro de hidrógeno seco, medido a condiciones estándar de temperatura y presión. ¿Qué masa de NaCl se forma en esta reacción?

21. La ilmenita es un mineral de titanio. Su fórmula química es $FeTiO_3$. Calcula la cantidad de titanio que se puede obtener de una mina, donde diariamente se extraen 6.36×10^3 kg de ilmenita.

22. En la primera guerra mundial 120,000 toneladas cortas (una tonelada corta equivale a 1.1×10^8 kg) de gases venenosos fueron disparados por los alemanes sobre las fuerzas alia-

das. Si suponemos que ese gas fue fósgeno, $COCl_2$, ¿cuántas moléculas de fósgeno fueron disparadas sobre las fuerzas aliadas?

23. El elemento más abundante que está disuelto en el agua de mar es el cloro (como ion cloruro, Cl^-), a una concentración de 19 g por kilogramo de agua de mar. El volumen de los océanos de la Tierra es 1.4×10^{21} litros. ¿Cuál es la cantidad de sustancia de cloro que está disponible de obtener a partir del agua de mar de los océanos? (Supón que la densidad del agua de mar es de 1 g/cm^3).

24. La magnetita (Fe_3O_4) es un importante mineral de hierro. Investiga las propiedades peculiares de la magnetita. Calcula la cantidad de hierro que se puede obtener a partir de una muestra de 8.3×10^5 g de este mineral.

25. ¿De qué mineral se puede extraer más hierro a partir de una masa fija de mineral, de la ilmenita ($FeTiO_2$), de la cromita ($Fe_2Cr_2O_4$) o de la magnetita (Fe_3O_4)? Justifica tu respuesta.

26. La cromita es un mineral de cromo cuya fórmula es $Fe_2Cr_2O_4$. ¿Cuánto mineral se necesita extraer de una mina, si se quieren obtener 1.5×10^2 kg de cromo?

27. ¿Cuánto mineral se necesita extraer de una mina, si se quieren obtener 2.5×10^6 kg de plomo a partir de la galena, (Pbs)?

28. Un empresario está interesado en comprar una mina para extraer cobre. En su búsqueda encuentra dos opciones. La primera es una mina de calcopirita ($CuFeS_2$) cuyo precio es 3.5×10^6 pesos. La segunda es una mina de malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$) que tiene un costo de 4.7×10^6 pesos. Si tú fueras el empresario, ¿cuál de las dos minas comprarías? Considera que la cantidad diaria de mineral que se puede extraer de ambas minas es equivalente.

29. La reacción involucrada en el polvo para hornear (una mezcla de cremor tártaro y bicarbonato de sodio) es la siguiente:

$$\underset{\text{cremor tártaro}}{KHC_4H_4O_6} + \underset{\text{bicarbonato de sodio}}{NaHCO_3} \rightarrow KNaC_4H_4O_6 + H_2O + CO_2$$

Una receta indica que se añadan dos cucharaditas (8.0 g) de cremor tártaro. ¿Cuánto bicarbonato de sodio debe añadirse para que ambos materiales reaccionen completamente?

30. El vidrio de cal y soda se emplea para hacer recipientes. El vidrio se prepara fundiendo carbonato de sodio (Na_2CO_3), piedra caliza ($CaCO_3$) y arena (SiO_2). La composición del vidrio resultante es variable, pero una reacción generalmente aceptada es la siguiente:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 \rightarrow \underset{\text{vidrio de cal y soda}}{Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2} + 2\,CO_2$$

A partir de esta ecuación, ¿cuántos kilogramos de arena se requerirán para producir el suficiente vidrio para obtener 5000 botellas, cada una con una masa de 400 g?

31. La combinación de combustible y oxidante empleada en el módulo lunar del Apolo 11 fue Aerozina 50 como combustible –una mezcla 50-50% de hidrazina, N_2H_4, y dimetil hidrazina, $(CH_3)_2N_2H_2$– y tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4, como oxidante. Agua, nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono fueron el 95% de los gases producidos en el escape. El agua fue el principal producto de la combustión con más de la tercera parte de la masa producida. Dos de las reacciones que conducen a la obtención de agua en los gases del escape son las siguientes:

$$2\,N_2H_4 + N_2O_4 \rightarrow 3\,N_2 + 4\,H_2O$$
$$(CH_3)_2N_2H_2 + 2\,N_2O_4 \rightarrow 2\,CO_2 + 3\,N_2 + 4\,H_2O$$

Si suponemos que estas dos reacciones fueron las únicas responsables de la formación del agua, ¿cuántos kilogramos de agua se formaron durante el ascenso del módulo lunar a partir de la superficie de la luna, si se consumieron 2200 kg de Aerozina 50 durante este proceso?

Reactivo limitante

32. Explica porqué para determinar el reactivo limitante se tienen que comparar cantidades de sustancia y no se pueden utilizar directamente unidades de masa.

33. De acuerdo con la siguiente reacción:

$Zn (s) + H_2SO_4 (ac) \rightarrow ZnSO_4 (ac) + H_2 (g)$

¿Qué sucede si se hacen reaccionar 7.00 g de Zn con 40.0 g de H_2SO_4? ¿Ambas sustancias reaccionan totalmente? De no ser así, ¿cuál de las dos sustancias reacciona totalmente? ¿Cuántos gramos de la otra permanecen sin reaccionar?

Rendimiento

34. Se desean obtener 3.00 dm^3 de cloro gaseoso medidos a 2.00 atm y 27 °C, a partir de NaCl, $NaClO_3$ y H_2SO_4, según la siguiente ecuación:

$NaCl + NaClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cl_2 + Na_2SO_4 + H_2O$

¿Qué masas de NaCl y $NaClO_3$ deben reaccionar si el rendimiento de la reacción es de 70%?

35. Si al hacer reaccionar HCl con 6.54 g de Zn puro se obtienen 0.080 moles de H_2, ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

$2 HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

36. Suponga que 2.00 g de C_3H_8 y 7.00 g de O_2 reaccionan para formar CO y H_2O. ¿Cuántos gramos de CO se formarán?

37. Suponga que 2.00 g de C_3H_8 y 7.00 g de O_2 reaccionan para formar CO_2 y H_2O. ¿Cuántos gramos de CO_2 se formarán?

BIBLIOGRAFÍA

Appel, H., Brooks, C. J. W. y Overtone, K. H.; *J. Chem. Soc*. 3322 (1959).
Appel, H., Connolly, J. D., Overone, K. H. y Bond, R. P.; *J. Chem. Soc. 46*, 85 (1960).
Bianchi, E., Díaz, F. y Garbarino, J. A. *Gazz. Chim. Ital. 19*, 894 (1960).
Bye, R., Linares, E. y Estrada, E.; Biological Diversity of Medicinal Plants in Mexico. *Recent Advances in Phytochemistry 29*, 65 (1995).
Chang, R. *Química*. McGraw-Hill. México 6ª edición, 2001.
Cerezo, A. S. y Deulofeu, V.; *Carbohydrate Res. 2*, 24 (1966).
Deulofeu, V.; *J. Chem. Soc*. 2458 (1929).
Deulofeu, V., de Langhe, J., Labriola, R. y Carcamo, V.; *J. Chem. Soc*. 1051 (1940).
Domínguez. X. A.; Eupatorieae. Chemical Review. The Biology and Chemistry of the Compositae. Vol 1. (Heywood, V. H., Harborne, J. B. y Turner, B. L., Eds.) Academic Press 1977, p. 487.
Domínguez, X. A., y Jiménez, S. J.; *Rev. Latinoam. Quím. 3*, 177 (1972).
Gillespie, R. J., Eaton, D. R., Humphreys, D. A. and Robinson, E.A., *Atoms, Molecules and Reactions. An Introduction to Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1994.
González, A. G.; Lactuceae. Chemical Review. The Biology and Chemistry of the Compositae. Vol 2. (Heywood, V. H., Harborne, J. B. y Turner, B. L., Eds.) Academic Press 1977, p. 1081.
Gottlieb, O. R. *Micromolecular Evolution, Systematics and Ecology. An Essay into a Novel Botanical Discipline*. Springer-Verlag, Berlín. 1982.
Gottlieb, O. R. y Yoshida, M.; *Nat. Prod. Lett 1*, 281 (1993).
Gottlieb, O. R., De M. B. Borin, Kaplan, M. A. C.; *Phytochemistry 40*, 99 (1995).
Halffter, G. (de.) La Diversidad Vegetal en Iberoamérica I. Instituto de Ecología, Xalapa, Veracruz.
Joesten, M.D., Johnston, D.O., Neterville, J.T. y Wood, J.L., *The World of Chemistry,* Saunders, Filadelfia, 1991.
Joseph-Nathan, P. y Santillán, R. L.; The Chemistry of Perezone and its Consequences. *Studies in Natural Products Chemistry* Vol. 5 (Atta-ur-Rahmann, Ed.) 1989. p. 763.
Kravzov, J.; Semblanza de Francisco Giral González. *Serie Nuestros Maestros*. Edición de la Universidad Nacional Autónoma de México, p. 109, 1992.
Lehmann, P. A., Bolívar, A., Quintero, R.; *J. Chem. Ed. 50*, 195 (1973).

Marini-Bettolo, G.B., Casinovi, G.C. y Garbarino, *J.Am. Chem & Ind,* 253(1961).

Marker, R.E. y Rohrmann, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 62, 518(1940).

Moore, J.W., Kotz, J.C., Stanitski, C.L., Joesten, M.D. y Wood, J.L. *El mundo de la química. Conceptos y aplicaciones*. Pearson Educación, México, 2ª edición, 2000.

Nakano, T., Maillo, M. A., Usubillaga, A., McPhail, A. T., y McPhail, D. R.; *Tetrahedron Lett 32*, 7667 (1991).

Nakano, T., Martin, A. y Alonso, M.; *Tetrahedron 47*, 2957 (1991b).

Pauling, L., *Química general*, Aguilar, Madrid, 1977.

Quijano, L. y Ríos, T.; The Sesquiterpene Lactone Chemistry of Zoapatle and Other Montanoa Species. *Secondary Metabolites from Mexican Plants. Chemical and Biological Properties*. (Rodríguez-Hahn, L., Ed.) Research Signpost. India, p. 1, 1996.

Roberts, R.M. *Serendipity. Accidental Discoveries in Science.* John Willey & Sons Inc. Estados Unidos de America, 1989.

Rodríguez-Hahn, L., Esquivel, B. y Cárdenas, J.; *Secondary Metabolites from Mexican Plants. Chemical and Biological Properties*. (Rodríguez-Hahn, L., Ed.) Research Signpost., India, p. 19, 1996.

Ríos, T., Romo de Vivar, A. y Romo, J.; *Tetrahedron 23*, 4265 (1967).

Ríos, T. y Colunga, F. *Chem. & Ind*. 1184 (1965).

Romo, J.; *Pure and App. Chem 21*, 123 (1970).

Romo, J. y Romo de Vivar, A.; The pseudoguaianolides. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. (Zechmeister, L., Ed.) *25*, 90 (1967).

Romo de Vivar, A., *Productos Naturales de la Flora Mexicana*. Limusa. 1985.

Rossini, C., Menéndez, P., Dellacassa, E., Moyna, P.; *J. Essent. Oil Res*. *8*, 71 (1996).

Syntex, S.A. *Una corporación y una molécula*. México, 1967.

Tsukamoto, T., Ueno, Y. y Ohta, Z.; *J. Pharm. Soc. Jpn. 56*, 931 (1936).

Williams, D. F., *Biocompatibility of Clinical Implant Materials.* Vol II. CRC Series in Biocompatibility. CRC Press, Inc. Florida, 1981.

CAPÍTULO 7



Dispersiones y estados de agregación

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO:
Responsabilidad social de los científicos

Numerosos e importantes productos provenientes de los laboratorios químicos contribuyen con la llamada "vida moderna". Plásticos, medicamentos, pinturas, fibras, telas, son algunos ejemplos. Hace tiempo, estos productos y sus descubrimientos producían en la gente una gran admiración.

Hoy, con el cambio en los tiempos y en la nueva escala de los valores humanos, una bolsa de plástico o un horno de microondas ya no parecen sorprender, sino todo lo contrario. El enfado por la contaminación que se produce al obtener ciertos materiales o equipos es mayor que la sorpresa por haberlos encontrado, y la comodidad que representa el poderlos usar. Pareciera como si muchos de los logros se volvieran contra el científico que los obtuvo. Reconocemos que ir en avión a Europa es más rápido y más cómodo que hacerlo en barco, pero nos enfada la contaminación del aire y el ruido que produce. También nos molesta la contaminación del mar por los barcos que navegan en él, pero sabemos que no podemos dejar de utilizarlos, sobretodo por la gran cantidad de cosas que transportan de un país a otro, aunque en ocasiones un naufragio se convierta en toda una tragedia ecológica. Utilizamos bolsas de plástico para la basura, pero nos disgusta saber que los plásticos no son biodegradables y que contaminan. Fabricamos papel y con él, libros y cuadernos. Esto sin duda contribuye a combatir la ignorancia, pero también colabora a la destrucción de los bosques. Se descubre la energía nuclear y se utiliza para producir energía eléctrica, a costa de la contaminación térmica de las aguas y al inseguro manejo de los peligrosos residuos radioactivos.

¿Estamos atrapados como científicos y como seres humanos? ¿Cómo resolver el hecho de que cada descubrimiento vaya acompañado por una trampa que lo desprestigia y que nos perjudica?

A veces la emboscada no es inmediata. Los clorofluoralcanos se utilizaron desde los años treinta como propelentes en latas de aerosoles y como refrigerantes domésticos e industriales, y tiempo después se descubrió que destruyen la capa de ozono. ¿Es esto responsabilidad de los científicos? ¿Tienen las personas que hacen ciencia el deber de conocer todas las consecuencias que produce lo que descubran?

Además de las trampas, digamos, naturales, hay otras. Sabido es que los descubrimientos no sólo se utilizan para el beneficio de la humanidad. La bomba atómica y las armas químicas son un cruel ejemplo. ¿Es responsabilidad del científico que descubre, el uso que los demás hagan de su descubrimiento? ¿Cómo podría controlarlo? Si no puede evitarlo, ¿no sería mejor dejar de investigar?

DISOLUCIONES, COLOIDES Y SUSPENSIONES

La materia en la naturaleza no suele presentarse como sustancias puras. Lo que más abundan son las mezclas, razón por la cual los científicos se han preocupado por entender y descifrar sus propiedades. Algunas mezclas son disoluciones, como el té o el agua de mar. Otras son coloides como la gelatina, y también hay suspensiones, como la leche, así como ciertas medicinas. Se dice que todas ellas son **dispersiones**.

> En una dispersión, por lo general existe una sustancia que se presenta en mayor cantidad y otra en menor proporción que se encuentra dispersa en la primera. Así hablamos de una **fase dispersante** y una **fase dispersa.**

La clasificación de las dispersiones en disoluciones, coloides y suspensiones, se hace en función del tamaño de las partículas de la fase dispersa.

Disoluciones

En capítulos anteriores definimos lo que es una mezcla y sus diferencias con las sustancias puras. Decíamos que dentro de las mezclas las tenemos homogéneas y heterogéneas. En una **mezcla homogénea** las propiedades son las mismas en cualquier porción de la mezcla. Un ejemplo lo constituyen las **disoluciones**, como la que se forma cuando se disuelve azúcar en agua. Las disoluciones están en todos sitios. El aire que respiramos es una disolución; el agua de mar es otra; el café, el té y la tintura de yodo son otras.

Cuando en una mezcla homogénea las partículas de la fase dispersa tienen el tamaño de átomos o moléculas se habla de una disolución. Recordarás del capítulo 4 que

Una disolución es una mezcla homogénea en donde una sustancia llamada **soluto** está dispersa uniformemente en otra que se conoce como **disolvente.** El soluto está compuesto por partículas del tamaño de los átomos o las moléculas.

El soluto es aquella que se encuentra en menor cantidad. El soluto y el disolvente se pueden mezclar en varias proporciones, con lo que obtenemos disoluciones a diferentes concentraciones. De esta forma hay café "aguado" y "fuerte". Ambos son disoluciones, lo que hace la diferencia es la concentración, es decir, la cantidad de soluto disuelto en el disolvente. (Ver figura 7.1).

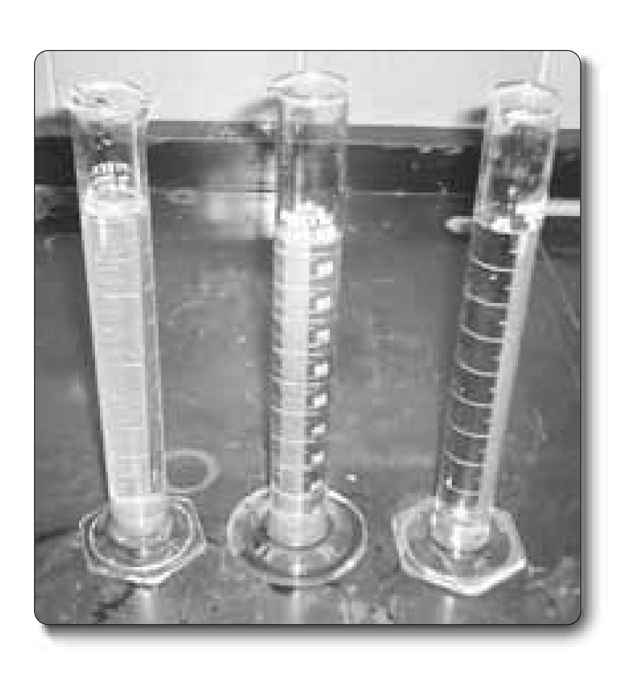


Figura 7.1
Una disolución se forma cuando las partículas de soluto se dispersan entre las partículas del disolvente.

Los solutos y los disolventes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. La disolución que se forma está en el mismo estado de agregación que el disolvente. Por ejemplo, si disolvemos sal (un sólido) en agua (un líquido) se forma una disolución líquida donde la sal es el soluto y el agua es el disolvente. En el agua mineral se tiene un gas (CO_2) disuelto en el agua. El agua es el disolvente, el dióxido de carbono (CO_2) es el soluto y la disolución es líquida. El aire que respiramos es una disolución donde el soluto y el disolvente son gases. El gas que se encuentra en mayor proporción es el nitrógeno (N_2), por lo que éste es el disolvente y todos los demás gases son solutos.

Las partículas de soluto en una disolución son muy importantes porque juegan un papel primordial en la determinación de las propiedades de la misma. Las partículas son tan pequeñas que no se pueden distinguir, y a simple vista no se puede decir que existen partículas disueltas. Por ser tan pequeñas, pasan a través de filtros y de membranas semipermeables. Las membranas semipermeables pemiten que pasen moléculas del disolvente como el agua, y partículas de soluto cuando éstas son muy pequeñas, pero no permiten el paso de moléculas grandes.

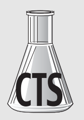
Las partículas de soluto en una disolución no se precipitarán, ni aún cuando ésta se deje almacenada por un largo período de tiempo. (Ver figura 7.2).



Figura 7.2
La disolución es transparente, pero puede tener color, como el agua de jamaica.

TE TOCA A TI:
Solutos y disolventes

1. La tintura de yodo que se utiliza como desinfectante es una mezcla de 0.1 g de I_2 y 10.0 mL de etanol. En este caso, determina cuál es el soluto y cuál es el disolvente. Explica tu respuesta.
2. El acero es una disolución donde el soluto y el disolvente son sólidos. Investiga de qué está formado el acero y determina cuál es el disolvente y cuál es el soluto.
3. La amalgama dental es una disolución en la cual un líquido está disuelto en un sólido. Investiga cómo se hace una amalgama y determina cuál es el soluto y cuál es el disolvente.



CTS Ambiental:
El océano

El océano es una enorme y terriblemente complicada disolución donde el disolvente es el agua. Existen alrededor de 1.5×10^{21} L de agua de mar en el océano, de las cuales el 3.5 por ciento (en masa) es material disuelto.



Figura 7.3
El agua de mar, una enorme y compleja disolución.

En la tabla 7.1 se listan siete de los iones presentes en el mar, lo que conforma el 99% de la masa de los constituyentes disueltos en el agua.

Tabla 7.1
Composición del agua de mar.

Iones	g/kg de agua de mar
Sodio (Na^+)	10.76
Cloruro (Cl^-)	19.35
Sulfato (SO_4^{-2})	2.71
Magnesio (Mg^{+2})	1.29
Calcio (Ca^{+2})	0.41
Potasio (K^+)	0.39
Bicarbonato (HCO_3^-)	0.14

El agua es el líquido más importante para la vida como la conocemos en la Tierra. En los organismos vivos, el agua actúa principalmente como medio de transporte de las múltiples sustancias que regulan los procesos vitales. Además constituye la base que mantiene la forma de las estructuras de los tejidos. El agua contenida en los organismos vivos se encuentra tanto fuera de las células como dentro de ellas. Las membranas celulares son permeables, lo cual permite que la concentración de las sustancias disueltas en el interior permanezcan en equilibrio estable con el medio exterior. Si el agua en alguna de las partes tiene mayor cantidad de sales disueltas que en la otra, el equilibrio no se mantiene y el organismo vivo no funciona correctamente.



Figura 7.4
Los icebergs son de agua dulce.

El agua de mar no es potable debido a la gran cantidad de sales que tiene disueltas. No puede utilizarse para el consumo en los hogares ni para el riego de los sembradíos. Para utilizar el agua de mar como agua potable, se tiene que desalinizar.

La desalinización del agua de mar parece ser una técnica muy simple. Sin embargo la tecnología es muy costosa.

El método más antiguo de desalinización es la destilación. Hoy, el 90% de los 2300 millones de litros diarios del agua desalinizada que se producen mundialmente, se obtienen a través de la destilación. El proceso consiste en evaporar el agua de mar. Al evaporarse, las sales que contiene no se evaporan. Cuando el vapor se condensa, se obtiene el agua desalinizada. Para calentar el agua y evaporarla, se utiliza la energía solar.

Otra forma de obtener agua dulce es mediante su congelación. Este método se basa en que cuando una disolución acuosa se congela, los sólidos se separan de la disolución, con lo cual se obtiene el disolvente prácticamente sin solutos disueltos. En el caso del agua de mar, al congelarse las sales disueltas se separan y lo que se solidifica es agua desalinizada. Por esta razón, los icebergs son de agua dulce.

Coloides

Cuando el tamaño de la partícula de soluto que está disuelto en el disolvente es mayor que en las disoluciones, lo que se forma es un **coloide**. En los coloides, las partículas de la fase dispersa pueden ser tan grandes como 10 a 1000 veces el tamaño de una molécula simple.

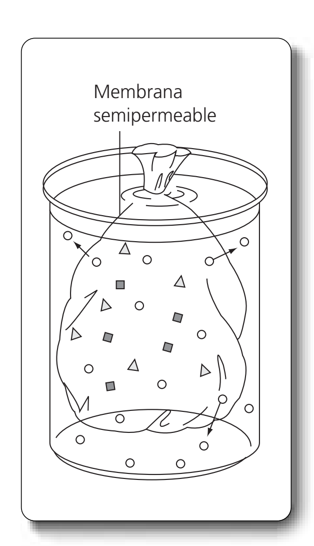


Figura 7.5
Las partículas coloidales no pueden pasar a través de una membrana semipermeable.

> Los **coloides** son mezclas donde las partículas disueltas, conocidas como partículas coloidales, son relativamente grandes. Las partículas coloidales tienen un tamaño mayor que las moléculas de soluto en una disolución (1×10^3 pm a 1×10^6 pm de diámetro).

Las **partículas coloidales**, que pueden ser moléculas grandes como proteínas o grupos de moléculas y iones, forman la fase dispersa, que se distribuye uniformemente a través de un disolvente o medio llamado la fase continua o el medio dispersante. Por ser grandes, las partículas coloidales no pueden pasar a través de una membrana semipermeable y, por ello, las membranas se utilizan para separar las partículas del medio dispersante. Al igual que las disoluciones, los coloides se encuentran en fase gaseosa, líquida o sólida.

Los coloides suelen distinguirse de las disoluciones por su menor estabilidad, ya que suelen asentarse. Las partículas coloidales grandes se colapsan en otras partículas aún más grandes que eventualmente se separan de la fase continua.

Debido a su tamaño, las partículas coloidales pueden dispersar la luz que pasa a través del medio continuo, y hacer que el haz de luz sea visible. A este fenómeno se le conoce como el efecto Tyndall, en honor a su descubridor, el físico británico John Tyndall (1820-1893). Es el que se produce con la niebla, donde las pequeñas gotas de agua que están en el aire reflejan la luz. Lo mismo ocurre cuando observamos los rojos y anaranjados característicos de las puestas de Sol. Esta dispersión no se observa con las disoluciones ordinarias porque las moléculas de soluto son muy pequeñas para interaccionar con la luz visible.



Figura 7.6
La niebla es un ejemplo del efecto Tyndall.

CAPÍTULO 7



DESCÚBRELO TÚ: El efecto Tyndall

¿Cómo saber si es un coloide o una disolución?

Material

- 2 vasos de vidrio
- 3 cucharadas de gelatina de sabor
- 3 cucharadas de sal de mesa
- 1 linterna de mano
- Agua caliente de la llave

Procedimiento

En uno de los vasos de vidrio, disuelve las 3 cucharadas de gelatina de sabor. En el otro disuelve la sal. Coloca los vasos uno junto al otro. En un cuarto obscuro, haz pasar la luz de la linterna a través de los dos vasos. Anota tus observaciones y discute tus conclusiones con tus compañeros.

¿Cuál de las mezclas es un coloide y cuál una disolución?

Los coloides se clasifican con base en el tipo de sustancia que está dispersa en el medio. De esta forma, existen cuatro tipos de coloides: aerosoles, espumas, emulsiones y soles.

Los **aerosoles**, son partículas sólidas o líquidas dispersas en un gas.
Las **espumas**, son gases y líquidos dispersos en un medio sólido.
Las **emulsiones**, contienen un líquido disperso en otro líquido o en un sólido.
Los **soles**, contienen partículas de un sólido que se dispersan en un líquido o en un sólido.

En la tabla 7.2 se listan varios ejemplos de coloides.

Tabla 7.2
Coloides.

Medio dispersante	Fase dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Niebla, nubes, aerosol espray
Gas	Sólido	Aerosol	Humo, esmog
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida, crema de rasurar
Sólido	Gas	Espuma sólida	Hule espuma, esponja, pómez
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa, leche, crema facial
Sólido	Líquido	Emulsión sólida	Queso, mantequilla
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia, lodo, oro en agua, gelatina
Sólido	Sólido	Sol sólido	Cemento, perlas



TE TOCA A TI: Los coloides

¿Por qué no hay coloides en los cuales ambas fases sean gases?



DESCÚBRELO TÚ:
Cuándo los coloides dejan de serlo

¿Por qué "se corta" la leche?

Material

- 4 vasos de vidrio
- 200 mL de leche entera
- 200 mL de leche descremada
- 6 cucharadas de sal de mesa
- 4 cucharadas de vinagre o de jugo de limón

Procedimiento

En uno de los vasos de vidrio, coloca 100 mL de leche entera. En otro de los vasos coloca 100 mL de leche descremada. Agrega 2 cucharadas de vinagre o jugo de limón a cada uno de los vasos. Agita y observa. Deja reposar las muestras de leche durante toda la noche a temperatura ambiente. Anota todas tus observaciones.

A muestras de leche similares, agrégales 3 cucharadas de sal. Agita y observa. Deja reposar las muestras de leche durante toda la noche a temperatura ambiente. Anota todas tus observaciones.

Con lo que observas y con lo que sabes que le agregaste a cada muestra de leche, trata de contestar la pregunta inicial. Discute tus conclusiones con tus compañeros.

¿Por qué "se corta" la leche?



CTS Química casera:
Los coloides en el hogar

Los coloides más importantes en el hogar son aquellos en los que la fase dispersante es el agua. Estos coloides se dividen en dos categorías: hidrofílicos e hidrofóbicos.

En un coloide hidrofílico hay una fuerte atracción entre la fase dispersa y la fase dispersante (el agua). Los coloides hidrofílicos se forman cuando las moléculas de la fase dispersa tienen sitios polares que interactúan con el agua.

En los coloides hidrofóbicos, no hay atracción entre la fase dispersa y la fase dispersante. Las partículas coloidales se juntan como lo hacen las gotas de aceite en el agua. Una forma de estabilizar coloides hidrofóbicos es por la presencia de grupos hidrofílicos. Como ejemplo consideremos al estearato de sodio. Esta molécula contiene una cabeza polar y una larga cadena hidrocarbonada que es no polar. La cadena hidrocarbonada se disuelve en las sustancias aceitosas, que también son no polares, mientras que el grupo iónico $-COO^-$ se disuelve en el agua. (Ver figura 7.7).

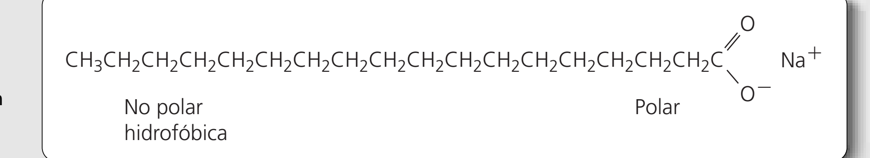


Figura 7.7
Molécula de estereato de sodio. Nótese la cadena hidrocarbonada, no polar o hidrofóbica, y la porción del ácido $-COO^-$, que por ser iónica es hidrofílica.

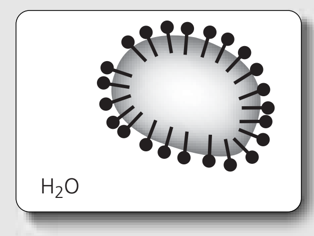


Figura 7.8
Formación de una micela.

En disoluciones acuosas, estas moléculas tienden a juntarse para dejar un espacio al centro. La parte hidrofóbica de las moléculas se pone hacia dentro, mientras que la parte hidrofílica se dirige hacia fuera de tal forma que ésta sí puede interaccionar con el agua, como se observa en la figura 7.8. Se dice entonces que se forma una micela.

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{16}COO-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3(CH_2)_{16}COO-CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3(CH_2)_{16}COO-CH_2 \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow 3\,CH_3(CH_2)_{16}COO-Na^{+} + \begin{array}{l} HO-CH_2 \\ \qquad\quad | \\ HO-CH \\ \qquad\quad | \\ HO-CH_2 \end{array}$$

Figura 7.9
Reacción de saponificación.

Existen una gran cantidad de moléculas naturales y sintéticas que contienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. Estas moléculas se conocen como surfactantes porque tienden a actuar como la superficie de la sustancia que está en contacto con la solución que las contiene. El clásico surfactante es el jabón, que data de la época de los Sumerios, año 2500 aC.

Los jabones son sales de ácidos grasos orgánicos, que se obtienen al reaccionar la grasa con una base, proceso que se conoce como saponificación (ver figura 7.9).

El estearato de sodio es un jabón. Tiene una larga cadena de hidrocarburos que es hidrofóbica, mientras que el grupo COO− es polar y es hidrofílico.

El jabón es un surfactante que, en agua, forma micelas. Los jabones limpian porque las moléculas de aceite y grasa (que son hidrofóbicas) se asocian con los centros hidrofóbicos de las micelas de jabón y son arrastradas con el agua corriente. (Ver figura 7.10).

Lo mismo ocurre con los detergentes. Los detergentes y los jabones son distintos. Mientras que los jabones se obtienen de ácidos grasos orgánicos, los detergentes son derivados alquilados del ácido sulfúrico. La fórmula general de un jabón es RCOONa, en tanto que la de un detergente es RSO_3Na. Un detergente común es el dodecilbencensulfonato de sodio. (Ver figura 7.11).

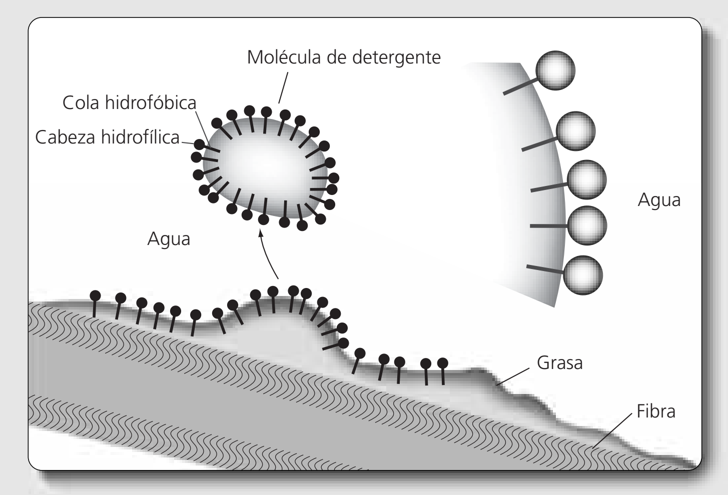


Figura 7.10
Acción limpiadora de jabones y detergentes.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-C_6H_4-SO_3Na \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\; CH_3 \qquad\quad\; CH_3 \qquad\quad\; CH_3 \qquad\quad\; CH_3 \end{array}$$

Figura 7.11
Detergente no biodegradable, dodecilbencelsulfonato de sodio.

Suspensiones

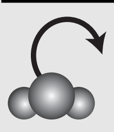
Existe otro tipo de mezcla, llamada **suspensión**, donde las partículas dispersas son aún más grandes que en un coloide, de tal forma que pueden ser localizadas a simple vista. Las partículas en una suspensión se pueden separar mediante filtros y membranas semipermeables.

> Las **suspensiones** son mezclas donde las partículas dispersas son aún más grandes que en un coloide.
> Las partículas dispersas en una suspensión se asientan debido a su tamaño.
> Las suspensiones se pueden separar con filtros y con membranas semipermeables.

En las suspensiones, las partículas dispersas se asientan rápidamente debido a su tamaño, con lo cual se queda el sólido en el fondo y un líquido transparente en la parte superior.

Podemos encontrar suspensiones en los medicamentos, como el Kaopectate y el Melox. Como son suspensiones tienen sedimentos. La recomendación de "agítese antes de usarse" es para volver a mezclar todos los productos antes de consumir el medicamento.

En algunas plantas de tratamiento de agua se utilizan las propiedades de las suspensiones para purificarla. Cuando sustancias coagulantes como el sulfato de aluminio o el sulfato férrico se le añaden al agua, ésta reacciona con las impurezas y forma grandes partículas suspendidas llamadas flóculos.



TE TOCA A TI:
Suspensiones o coloides

Comercialmente se venden aderezos de ensaladas. Hay de diversos tipos. Clasifica los aderezos para ensaladas que encuentres en el supermercado, como suspensiones o coloides. Explica las razones de tu clasificación.

Con lo visto hasta ahora, sabemos que no siempre que se mezclan las sustancias se forman disoluciones, depende del tipo y del tamaño de la partícula que se dispersa en el medio dispersante. En la tabla 7.3 se muestran las diferencias entre disoluciones, coloides y suspensiones.

Tabla 7.3
Comparación entre disoluciones, coloides y suspensiones

Tipo de mezcla	Tipo de partículas dispersas	Efecto de la luz	Asentamiento	Separación
Disolución	Pequeñas partículas, como átomos, iones o moléculas pequeñas	Transparente	Las partículas no se asientan	Las partículas no se pueden separar con filtros o membranas semipermeables
Coloide	Partículas grandes, como moléculas, grupos de moléculas o grupos de iones	Efecto Tyndall	Las partículas se asientan	Las partículas no se pueden separar con filtros pero sí se separan con membranas semipermeables
Suspensión	Partículas muy grandes, visibles a simple vista	Opacas (no son transparentes)	Las partículas se asientan rápidamente	Las partículas se pueden separar con filtros



Figura 7.12
Las disoluciones pueden estar concentradas o diluidas.

UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

Decíamos de las disoluciones que se pueden tener diferentes cantidades de soluto disueltas en distintas cantidades de disolvente. Esto hace que existan disoluciones concentradas y disoluciones diluidas. Por ejemplo, el café es una disolución que puede estar concentrada o diluida. (ver figura 7.12).

A la cantidad de soluto disuelta en una cierta cantidad de disolución se le conoce como **concentración** de la disolución. Existen diversas formas de expresar la concentración de una disolución. Todas ellas se refieren a la cantidad de soluto que hay en una cierta cantidad de disolvente.

Porcentaje en masa

El porcentaje en masa de una disolución, también llamado porcentaje en peso, es el porcentaje en masa de soluto en la disolución.

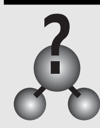
Para calcular el porcentaje en masa, se divide la masa de soluto por la masa de la disolución, y se multiplica por cien.

$$\% \text{ en masa} = \left[\frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \right] \times 100$$

El **porcentaje en masa** se refiere al cociente de la masa del soluto dividida por la masa de la disolución, multiplicada por cien.

La masa de la disolución es la suma de la masa de soluto más la masa del disolvente.

$$\text{masa de disolución} = \text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Porcentaje en masa

Se diluyen 10 g de cloruro de potasio (KCl) en 90 g de agua. Calcula el porcentaje en masa de la disolución.

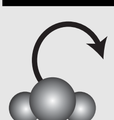
Para resolver este problema, calculamos la masa de la disolución mediante la suma de la masa de soluto y la masa de disolvente. De esta forma, la masa de la disolución es:

$$10 \text{ g} + 90 \text{ g} = 100 \text{ g de disolución}$$

Se divide la masa de soluto por la masa de disolución y se multiplica por cien.

$$\% \text{ en masa} = \left[\frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right] \times 100 = 10\%$$

La concentración de esta disolución es igual al 10% en masa de KCl.



TE TOCA A TI:
Porcentaje en masa

Calcula el porcentaje en masa de una disolución que se prepara al disolver 15 g de cloruro de sodio (NaCl) en 385 g de agua (H_2O).

Calcula el porcentaje en masa de una disolución que se prepara al disolver 15g de cloruro de potasio (KCl) en 385 g de agua (H_2O). Compara los resultados y coméntalos.

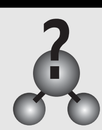
Porcentaje en volumen

En ocasiones es más fácil medir volúmenes que masas. De ahí que se tenga otra medida de la concentración que se obtiene a través de los volúmenes de soluto y disolvente. Para calcular el porcentaje en volumen, se divide el volumen de soluto por el volumen de la disolución, y se multiplica por cien.

$$\% \text{ en volumen} = \left[\frac{\text{volumen de soluto}}{\text{volumen de la disolución}}\right] \times 100$$

> El **porcentaje en volumen** se obtiene como el volumen del soluto dividido por el de la disolución y multiplicado por cien.

El porcentaje en volumen también se puede interpretar como el volumen de soluto en 100 mL de disolución. En la industria vinícola, el porcentaje en volumen de alcohol que se indica se refiere a los mililitros de alcohol que hay en 100 mL de vino. Es decir, si en la etiqueta se indica 12% ó 12 grados Gay Lussac (12°GL) esto se refiere a que hay 12 mL de alcohol por cada 100 mL de vino.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Porcentaje en volumen

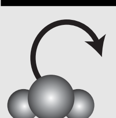
El vinagre es una disolución de ácido acético en agua. Si cierto vinagre tiene 1.3 mL de ácido acético en 100 mL de vinagre, ¿cuál es el porcentaje en volumen de ácido acético en ese vinagre?

Para obtener el porcentaje en volumen, tenemos que realizar la siguiente operación:

$$\% \text{ en volumen} = \left[\frac{\text{volumen en soluto}}{\text{volumen de la disolución}}\right] \times 100$$

El volumen de soluto es igual a 1.3 mL. El volumen de disolución es igual a 100 mL. Con esto calculamos

$$\% \text{ en volumen} = \left[\frac{1.3 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right] \times 100 = 1.3\%$$



TE TOCA A TI:
Porcentaje en volumen

Calcula el porcentaje en volumen de una disolución preparada disolviendo 20 mL de bromo (Br_2) en tetracloruro de carbono, hasta tener 250 mL de disolución.

Concentración molar

La **molaridad** es una medida de la concentración que indica la cantidad de sustancia (en moles de soluto) que hay en un litro de disolución, a una cierta temperatura. Es importante fijar la temperatura porque el volumen de los líquidos varía con la temperatura.

La molaridad de una disolución se puede calcular conociendo la cantidad de sustancia de soluto y el volumen de la disolución, como se indica a continuación.

$$\text{Molaridad (M)} = \left[\frac{\text{cantidad de sustancia de soluto}}{\text{1 litro de disolución}}\right]$$

> La **concentración molar** (M) indica la cantidad de sustancia de soluto que se encuentra presente en un litro de disolución. Recuerda que M significa "moles por litro", mol/L.

Si C representa la concentración molar, n los moles y V el volumen de la disolución, tenemos:

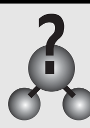
$$C = \frac{n}{V}$$

Si la concentración es $1M$ tenemos 1 mol de soluto en 1 L de disolución. De la misma forma, una disolución $0.45M$ contiene 0.45 moles en 1 L de disolución.

De la ecuación anterior podemos despejar n

$$n = VC$$

Con esta expresión queda claro que la concentración molar es una razón básica que permite transformar volúmenes de disolución en moles de soluto.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Molaridad

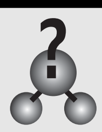
Calcula la molaridad de 250 mL de una disolución acuosa que contiene 35 g de NaCl.

Dada la definición de molaridad, necesitamos conocer los moles de soluto que hay en la disolución. Tenemos 35 g de NaCl, cuya masa molar es igual a 58.443 g/mol. Con estos datos calculamos

$$n = \left[\frac{\text{35 g de NaCl}}{\text{58.443g de NaCl/mol}}\right] = \text{0.599 moles de NaCl}$$

Con ello, utilizamos la expresión de concentración anterior y obtenemos:

$$C = \frac{\text{0.599 moles de NaCl}}{\text{0.250 L}} = \text{2.396 M}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:
De molaridad a moles de soluto

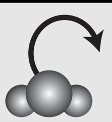
Calcula la cantidad de sustancia de sulfato de potasio (K_2SO_4) que hay en 3.4 L de una disolución 1.7 M.

En este problema tenemos volumen y necesitamos calcular la cantidad de sustancia. La razón básica que tendremos que utilizar es la concentración molar. Ésta nos dice que hay 1.7 moles en 1 L de disolución. Para saber cuántos hay en 3.4 L la operación es la siguiente:

$$n(K_2SO_4) = 3.4\ \text{L}\left[\frac{1.7\ \text{moles}\ K_2SO_4}{1\ \text{L}}\right] =$$

$$5.78\ \text{moles de}\ K_2SO_4$$

Una vez que se tiene la cantidad de sustancia, es claro que se puede obtener la masa, basta con utilizar la masa molar del compuesto.



TE TOCA A TI:
Molaridad y cantidad de sustancia

1. Calcula la molaridad de 780 mL de una disolución acuosa que contiene 45 g de hidróxido de sodio.

2. Calcula los gramos de sulfato de calcio que hay en 1.5 litros de una disolución cuya concentración es 1.3 M

Concentración molal

La **molalidad** (m) es una medida de la concentración que indica la cantidad de sustancia (en moles de soluto) que hay disuelta en 1 kg (1000 g) de disolvente. Esto es,

$$\text{molalidad } (m) = \left[\frac{\text{moles de soluto}}{\text{1 kg de disolvente}}\right]$$

La **concentración molal** (*m*) indica la cantidad de sustancia de soluto que se encuentra presente en un kilogramo de disolvente. Recuerda que m significa "moles por kilo", mol/kg.

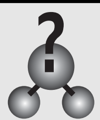
Si C representa la concentración molal, n la cantidad de materia de soluto y m_{dis} la masa de disolvente, en kilogramos, tenemos:

$$C = \frac{n}{m_{dis}}$$

Si la concentración es 1 m tenemos 1 mol de soluto en 1 kg de disolvente. De la misma forma, una disolución 0.45 m contiene 0.45 moles de soluto en 1 kg de disolvente. Observa que aquí la concentración se expresa en función de la cantidad de disolvente, no de la cantidad de disolución.

De la ecuación anterior podemos despejar n

$$n = m_{dis}\, C$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Molalidad

Calcula la molalidad de una disolución acuosa que contiene 35 g de NaCl en 250 g de agua.

Dada la definición de molalidad, necesitamos conocer la cantidad de sustancia de soluto que hay en la disolución. Tenemos 35 g de NaCl, cuya masa molar es igual a 58.443 g/mol. Con estos datos calculamos

$$n = \left[\frac{\text{35 g de NaCl}}{\text{58.443 g de NaCl/mol}}\right] = \text{0.599 moles de NaCl}$$

Ahora necesitamos conocer las moles de soluto que hay en 1 kg (1000g) de disolvente, para lo cual escribimos:

$$C = \frac{\text{0.599 moles de NaCl}}{\text{250 g de } H_2O}\left[\frac{\text{1000 g } H_2O}{\text{1 kg } H_2O}\right] = \text{2.396 m}$$

CAPÍTULO 7

TE TOCA A TI:
Molalidad

1. Calcula la molalidad de una disolución que contiene 8.5 g de urea $[(NH_2)_2CO]$ en 305 g de agua.
2. Calcula los gramos de hidróxido de sodio (NaOH) que se necesitan para preparar 250 g de una disolución 1.26 molal.

Diluciones

Tomemos una jarra de café para ejemplificar lo que es una dilución. ¿Qué pasa cuando a una jarra de café le agregamos más agua? Es claro que la concentración del café disminuye. Sin embargo, no hemos cambiado la cantidad de café que había originalmente, sólo agregamos más agua y con eso la concentración disminuyó.

> **Diluir** es agregar más disolvente a una disolución. Esto siempre implica reducir la concentración de la disolución.

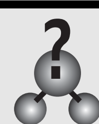


Figura 7.13
La cantidad de café en cada taza es distinta, pero la concentración del café es la misma.

Al diluir se tiene la misma cantidad de sustancia de soluto que la que había en la disolución concentrada de la cual se obtuvo la dilución. No cambia la cantidad de soluto, lo que aumenta es la cantidad de disolvente.

Otra situación ocurre cuando tomamos esa jarra de café y la dividimos en tazas para tomarlo. ¿Cuál de las tazas tiene café más concentrado? La respuesta es que ninguna, todas están igualmente concentradas. ¿Dónde habrá más cantidad de café, en la jarra original o en cada una de las tazas? Claro que en la jarra de café. En este caso no se ha diluido la disolución, sólo se ha disminuido el volumen en la jarra, al repartirlo en cada taza. La concentración es la misma pero como la cantidad de disolución es menor, la cantidad de café también es menor. (Ver figura 7.13).

> Cuando la concentración de una disolución no cambia, mientras menor sea el volumen de disolución que tengamos, menor será la cantidad de sustancia de soluto presente.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Diluciones

A partir de una disolución 6 M *de HCl, prepara 250 mililitros de una disolución 3.4* M.

Primero calculamos el número de moles de HCl que se necesitan

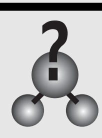
$$n = \left[\frac{3.4 \text{ moles de HCl}}{1 \text{ L}}\right]\left[\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}\right][250 \text{ mL}] =$$

$$0.85 \text{ mol HCl}$$

Después calculamos el volumen de la disolución 6 *M* que contiene exactamente este número de moles de HCl

$$V = \frac{n}{C} = \frac{0.85 \text{ mol HCl}}{\frac{6 \text{ moles HCl}}{1 \text{ L}}} = 0.142 \text{ L} = 142 \text{ mL}$$

Por tanto, para preparar esta disolución diluida, toma 142 mL de la disolución 6 *M* y completa con agua hasta 250 mL, es decir, añádele 108 mL.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Cantidad de sustancia

Se tiene una muestra de 6 L de una disolución cuya concentración es 3 M. *La muestra se divide en 3 porciones, una de 3 L, la segunda de 2.750 L y la tercera de 250 mL. Calcula la cantidad de sustancia de soluto que hay en cada porción.*

Con los datos del problema sabemos que en cada porción, la concentración es la misma. La cantidad de sustancia que tenemos en la muestra original es

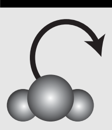
$$n = 6\text{ L}\left[\frac{3\text{ moles de soluto}}{1\text{ L}}\right] = 18\text{ moles de soluto}$$

En cada porción tendremos

$$n = 3\text{ L}\left[\frac{3\text{ moles de soluto}}{1\text{ L}}\right] = 9\text{ moles de soluto}$$

$$n = 2.750\text{ L}\left[\frac{3\text{ moles de soluto}}{1\text{ L}}\right] = 8.25\text{ moles de soluto}$$

$$n = 0.250\text{ L}\left[\frac{3\text{ moles de soluto}}{1\text{ L}}\right] = 0.75\text{ moles de soluto}$$



TE TOCA A TI:
Diluciones y cantidad de sustancia

1. A partir de una disolución 2.5 *M*, explica cómo se pueden preparar 425 mililitros de una disolución 1.4 *M*.
2. Se tiene una muestra de 9 L de una disolución cuya concentración es 2.7 *M*. La muestra se divide en 5 porciones, una de 3.5 L, la segunda de 3.0 L, la tercera de 1.35 L, la cuarta de 1000 mL y la quinta de 150 mL. Calcula la cantidad de sustancia de soluto que hay en cada porción.



HERRAMIENTA:
Transformación de unidades de concentración

De molaridad a porcentaje en masa

Al conocer la concentración de una disolución expresada en molaridad, se puede calcular la concentración expresada en porcentaje en masa.

Con la concentración molar, calculas la cantidad de sustancia de soluto, ya que

$$C = \frac{n}{V} \qquad n = VC$$

C es la concentración molar, n es el número de moles y V es el volumen de la disolución. Con los moles de soluto (n) obtienes la masa de soluto (m_s). Para esto utilizas la masa molar (M)

$$m_s = n(M)$$

Para conocer la masa de la disolución (m_{disoluc}) utilizas la densidad (ρ) de la misma.

$$\rho = \frac{m_{\text{disoluc}}}{V} \qquad V\rho = m_{\text{disoluc}}$$

Con esos datos, calculas el por ciento en masa de acuerdo con la expresión:

$$\%\text{ en masa} = \left[\frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}}\right] \times 100$$

De molalidad a molaridad

A partir de la molalidad se puede conocer la molaridad. Para ello primero calculas la masa de soluto (m_s) a partir de la masa molar, M:

$$m_s = n(M)$$

Como conoces la masa de disolvente que hay, puedes calcular la masa de la disolución (m_{disoluc}) sumando la masa del soluto (m_s) más la masa del disolvente (m_{dis}):

$$m_{\text{disoluc}} = m_s + m_{\text{dis}}$$

Con la densidad de la disolución puedes calcular el volumen a partir de la masa de la disolución.

$$\rho = \frac{m_{\text{disoluc}}}{V} \qquad V = \frac{m_{\text{disoluc}}}{\rho}$$

Con el volumen de disolución y los moles de soluto conoces la molaridad.

En este caso, la densidad de la disolución es un factor de conversión necesario para calcular el porcentaje en masa a partir de la molaridad, y la molaridad a partir de la molalidad.

ESTEQUIOMETRÍA DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN

En este punto es conveniente recordar lo que hemos estudiado de estequiometría hasta el momento. Resumamos:

- La estequiometría es el estudio cuantitativo de los reactivos y los productos en una reacción química.
- Para hacer cálculos en una reacción química, la cantidad de reactivos y productos se expresa en unidades de cantidad de sustancia.
- Los coeficientes estequiométricos obtenidos al balancear la ecuación, nos permiten conocer la cantidad de sustancia de productos a partir de cierta cantidad de sustancia de reactivos, o viceversa.
- Para poder trabajar con la ecuación química, utilizamos las razones estequiométricas.

En el capítulo 6 estudiamos tres tipos de cálculos estequiométricos, los que parten de cantidad de sustancia y nos llevan a cantidad de sustancia, los que parten de la masa y nos llevan a cantidad de sustancia, y los que parten de cantidad de sustancia y nos llevan a masa. Con las disoluciones tenemos un nuevo estilo de cálculo estequiométrico, el que parte de unidades de concentración.

Es claro que al conocer la concentración de una disolución se puede calcular la cantidad de sustancia que contiene, esto es, el número de moles de soluto que hay en la disolución. Generalmente el soluto es el que reacciona, por lo que al tener la cantidad de sustancia del soluto podemos realizar los cálculos estequiométricos, de la misma forma en que lo hicimos antes.

El siguiente cuadro resume los pasos para realizar cálculos estequiométricos con disoluciones.

Para realizar cálculos estequiométricos con disoluciones se pueden seguir los siguientes pasos:

- Escribe las fórmulas correctas de reactivos y productos, y balancea la ecuación química.
- Cuando sea necesario, calcula la cantidad de sustancia inicial a partir de la concentración de las disoluciones.
- Identifica al reactivo limitante. Todos los cálculos se realizan con base en la cantidad inicial del reactivo limitante.
- Utiliza las razones estequiométricas para calcular la cantidad de las sustancias que deseas conocer.
- Con la cantidad de sustancia y las masas molares de las sustancias puedes calcular la masa de las mismas.
- Siempre analiza tu resultado y pregúntate si es razonable o no. Cuando no lo sea, revisa tus cálculos.

DESCÚBRELO TÚ:
El método de las variaciones continuas

¿Cuántos grupos ácidos tiene el ácido benzoico? ¿Cuál es la estequiometría de esta reacción?

Material
- 9 tubos de ensayo de igual medida
- Una gradilla para colocar los tubos
- 2 probetas de 10mL graduadas
- 50 mL de benzoato de sodio 0.25M
- 50 mL de ácido clorhídrico 0.25M

Procedimiento
Colocar nueve tubos de ensayo de igual medida, en hilera, en una gradilla.

Colocar en estos tubos, las cantidades de ácido clorhídrico indicadas en la tabla siguiente.

Agregar los volúmenes complementarios de benzoato de sodio, para llevar el volumen total de cada tubo a 10mL.

Agitar suavemente el contenido de cada tubo con una varilla de vidrio.

Dejar que el precipitado de ácido benzoico sedimente durante 10 minutos por lo menos.

Tabla 7.4

Volumen de HCl 0.25M (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volumen de benzoato de sodio 0.25M (mL)	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Determina la estequiometría de la reacción por observación directa de las alturas de precipitado y escribe la ecuación química.

¿Cuál es la estequiometría de esta reacción?



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Estequiometría en disolución

Se mezclan 5 mL de una disolución 3M de NaOH, con 3 mL de una disolución 2M de HCl. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

Determina cuántos gramos de cloruro de sodio (NaCl) se producen, y en caso necesario, indica la cantidad de sustancia de reactivo en exceso que queda sin reaccionar.

Para resolver este problema, lo primero que tenemos que conocer es la cantidad inicial de cada reactivo, expresadas en moles, unidad de cantidad de sustancia. De esta forma, para el NaOH

$$\text{moles de NaOH} = 5 \text{ mL}\left[\frac{3 \text{ moles}}{1000 \text{ mL}}\right] = 0.015 \text{ moles}$$

y para el HCl

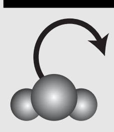
$$\text{moles de HCl} = 3 \text{ mL}\left[\frac{2 \text{ moles}}{1000 \text{ mL}}\right] = 0.006 \text{ moles}$$

En este caso el reactivo limitante es el HCl, ya que la reacción indica que un mol de NaOH reacciona con un mol de HCl, y el HCl es el que se presenta en menor cantidad.

Podemos tabular los resultados como se indica en la tabla 7.5.

Tabla 7.5
Resultados del problema.

	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H_2O
Cantidad inicial	0.015 moles		0.006 moles Reactivo limitante				
Reaccionan	0.006 moles		0.006 moles				
Quedan al final de la reacción	0.009 moles		0.0 moles		0.006 moles 0.35 g		0.006 moles



TE TOCA A TI:
Estequiometría en disolución

1. Se mezclan 500 mL de una disolución 3M de NaOH con 300 mL de una disolución 4M de H_2SO_4. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

$$2\ NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

Determina cuántos gramos de sulfato de sodio (Na_2SO_4) se producen, y en caso necesario, indica la cantidad de reactivo en exceso que queda sin reaccionar.

2. El ácido tereftálico tiene la fórmula $HOOC-C_6H_4-COOH$. Es el 1,4 dicarboxil benceno. ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico 0.25 M se necesitarán para convertir por completo 2 mL de tereftalato de sodio 0.25 M en ácido tereftálico? La fórmula semidesarrollada del teraftalato de sodio es $NaOOC-C_6H_4-COONa$.

ESTADOS DE AGREGACIÓN

En las condiciones de la Tierra la materia se presenta principalmente en cualquiera de tres estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. Respiramos sustancias en estado gaseoso, pero nos alimentamos con sólidos y líquidos. Vivimos inmersos en un manto gaseoso, la atmósfera, pero los océanos que forman tres cuartas partes de la corteza terrestre son líquidos, mientras que cuando caminamos lo hacemos sobre la corteza terrestre que es un sólido.

Conocer las propiedades de los estados de agregación de la materia, su comportamiento y cómo están relacionados unos con otros, es fundamental para el buen manejo de las sustancias que nos rodean y que determinan cosas tan cruciales para la vida humana como lo es el clima de la Tierra.

Gases

Si bien es cierto que el aire que respiramos es una disolución, también lo es el hecho de que esa disolución es muy distinta a la formada por el agua de mar. La principal diferencia es que una de ellas está en estado líquido mientras que la otra está en estado gaseoso.

En la Tierra vivimos en el fondo de un mar de gases. Estos gases son los que conforman la atmósfera. Para la vida de los seres vivos los gases son esenciales. Los seres humanos, por ejemplo, podemos vivir hasta varios días sin comida, pero sin respirar no sobrevivimos por más de 5 minutos.



Figura 7.14 El mar y la atmósfera, dos disoluciones.

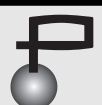
El gas más importante para la vida en la Tierra es sin duda el oxígeno (O_2), que forma aproximadamente el 21% de la atmósfera. Sin oxígeno, la vida como la conocemos en nuestro planeta sería imposible. Otros gases importantes son el ozono (O_3) que se forma en las partes altas de la atmósfera a partir del oxígeno y de la luz ultravioleta del Sol, y que por lo mismo absorbe parte de esa luz ultravioleta antes de que ésta llegue a la corteza terrestre; el nitrógeno (N_2) que constituye el 78% de los gases de la atmósfera; el vapor de agua, el argón (Ar) y el dióxido de carbono (CO_2).

Hoy, la atmósfera contiene otros gases, como el metano, los clorofluoralcanos, los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno. Estos gases contribuyen a la contaminación

Componente	Cont. (fracción molar)	Masa molar
Nitrógeno	0.78084	28.013
Oxígeno	0.20948	31.998
Argón	0.00934	39.948
Dióxido de carbono	0.000375	44.0099
Neón	0.00001818	20.183
Helio	0.00000524	4.003
Metano	0.000002	16.043
Criptón	0.000000114	83.80
Hidrógeno	0.0000005	2.0159
Óxido nitroso	0.0000005	44.0128
Xenón	0.000000087	131.30

Figura 7.15
Composición de la atmósfera

del aire, a la disminución de la capa de ozono, al calentamiento global del planeta y a la lluvia ácida. Estos cambios químicos afectan seriamente la vida en la Tierra. Conocer el funcionamiento de los gases y algunas de las leyes que los gobiernan puede ayudarnos a entender la naturaleza de la materia y con ello permitirnos tomar decisiones concernientes a la importancia de ellos para el medio ambiente.



DEL PASADO:
Diversos tipos de "aire"

El fuego no existe si no hay suficiente aire. Pero, ¿qué parte del aire es la que es importante? Karl Wilhelm Scheele (1742-1786), un químico "natural" que trataba de entender de qué estaban hechas las cosas, se hacía esta pregunta, entre otras, a principios del siglo XVII.

Jugando con fuego se dio cuenta de que, no importaba cuál fuera el material que se quemara, siempre que algo ardía desaparecía una quinta parte del aire presente. Esto era sorprendente. ¿Por qué solamente desaparecía una quinta parte y no todo? Si todavía había suficiente aire, ¿por qué se apagaba el fuego?

Repentinamente, una vaga teoría le vino a la mente ... ¿podría ser que el aire que quedaba en el frasco fuera de alguna forma diferente al que había desaparecido con el fuego? A través de otros experimentos llegó a la conclusión de que el aire no es un elemento, como se pensaba desde tiempos inmemoriales. No es una sustancia simple, es una mezcla de dos cosas completamente diferentes. Una de ellas ayuda a la combustión, pero desaparece cuando la combustión ocurre. La otra, la parte más abundante, es indiferente al fuego y es completamente inerte. A uno le llamó "aire combustible". Al otro, "aire inútil".

Esto no tenía mucho sentido en esa época. ¿Quién podía creer que en el aire había otra cosa que no fuera aire? Scheele se lo demostró a sus contemporáneos cuando pudo separar el aire inútil del aire combustible, y encendió una varita de madera recién apagada con tan sólo introducirla en el aire combustible. Hizo lo mismo con el aire inútil y la varita no se encendió.

Este fue el descubrimiento más importante de Scheele. Sin embargo, la naturaleza del fuego seguía oculta. ¿Qué se conocía?. Se sabía o se creía que una sustancia ardía cuando contenía una gran cantidad de flogisto. Nadie entendía lo que era realmente el flogisto. Unos pensaban que era un gas, otros que era una sustancia que no podía obtenerse aislada. A pesar de no saber qué era, todos los químicos del momento creían indudablemente en su existencia. El flogisto era la sustancia inflamable que desaparecía cuando había fuego, y que era necesaria para que éste se encendiera. Cuando el carbón ardía, se decía que todo el flogisto se había ido del carbón al aire, y había dejado tan sólo cenizas.

Scheele introduce sus tipos de aire en la teoría del flogisto al decir que "el aire combustible es atraído fuertemente por el flogisto, mientras que el aire inútil no se combina realmente con el flogisto y por eso extingue el fuego".

Así estaban las cosas cuando llegó Antoine Lavoisier. Los experimentos de Antoine se basaron en pesar las cosas. Observó durante las reacciones que uno de los materiales perdía peso mientas que el otro lo ganaba. Durante la combustión ocurría lo mismo, con lo cual descubrió que el peso extra no podía provenir de ningún otro sitio más que del aire. En su explicación,

durante la combustión las cosas no se destruyen y desaparecen, al contrario, se juntan con el aire vital. Esto era increíble. Como él mismo aseguró, *"yo no sé nada del flogisto. Nunca lo he visto y mis experimentos no me dan signos de su existencia. Yo tomo una muestra de una sustancia combustible como el fósforo, y lo quemo en una vasija donde no hay nada más que el aire vital. Con la combustión, el aire y la sustancia desaparecen. En su lugar queda una sustancia completamente nueva, el ácido fosfórico. El peso de lo que se obtiene con la combustión es precisamente el mismo que el del fósforo y el aire vital antes de la combustión. Esto es tan claro como que dos y dos son cuatro. No hay razón para creer en el flogisto".*

Este anuncio generó una tormenta en el mundo científico. Al principio sólo se burlaron. Para convencer, Lavoisier realizó experimentos que cualquiera podía repetir y ver con sus propios ojos. Finalmente los defensores del flogisto se convencieron. . .

Es difícil luchar contra lo que es obvio. ¡Lavoisier está en lo correcto!

Al aire combustible se le llamó aire vital y después, oxígeno.

Propiedades de los gases

El comportamiento de los gases es distinto al de los líquidos y los sólidos, principalmente porque las entidades en un gas están muy separadas unas de otras, mientras que en los líquidos y los sólidos se mantienen unidas por fuerzas atractivas. Pero éste será el tema del capítulo 11, donde podremos interpretar las propiedades de los diferentes estados de agregación de la materia en función de su constitución microscópica. Por lo pronto nos contentaremos con comentar las propiedades de la materia sin mirar a su composición de partículas. He aquí algunas de la propiedades más importantes de los gases:

a) Los gases no tienen una forma definida y ocupan todo el recipiente que los contiene.
b) Los gases son menos densos que los líquidos y los sólidos, y pueden comprimirse.
c) Los gases tienden a desplazarse hacia regiones con menor presión.

La **temperatura** de los gases se expresa en la escala absoluta o Kelvin. La relación entre la escala en grados Celsius y la escala absoluta es

$$K = {}^{o}C + 273$$

La presión de un gas



Figura 7.16
En una montaña la cantidad de aire sobre nuestra cabeza es menor que al nivel del mar. A nivel del mar la presión que ejercen los gases de la atmósfera es igual a 760 mmHg. En la cima del monte Everest, que se encuentra a 9.3 km de altitud, la presión atmosférica es igual a 270 mmHg.

La **presión** de un gas es el resultado de la colisión de las entidades que lo componen con las paredes del recipiente que lo contiene. La presión se define como la fuerza con la que se golpea la pared dividida por el área que se golpea. De esta forma

$$\text{Presión} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}}$$

Las unidades de la presión son entonces de fuerza sobre unidad de área. En el sistema internacional las unidades de fuerza son los Newtons y las de área los metros cuadrados, por lo cual las unidades de presión son N/m^2, que llevan el nombre de pascales, en honor a Blas Pascal (1623-1662), científico francés que estudió la presión en los fluidos.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

Una mezcla de gases importante para la vida en la Tierra es la que cubre a la superficie terrestre, conocida como la atmósfera. Esta delgada capa de gases se mantiene rodeando a la Tierra por efecto de la gravedad. Las entidades de los gases de la atmósfera colisionan con la Tierra y con todo lo que hay en ella. De estas colisiones surge lo que conocemos como **presión atmosférica**.

La capa de la atmósfera es más o menos del mismo grosor alrededor de toda la Tierra. Cuando nosotros nos situamos al nivel del mar estamos a menor altitud que cuando estamos encima de una montaña. Si tomamos en cuenta el aire que tenemos sobre nuestra cabeza, cuando estamos a nivel del mar, tenemos más aire porque hay mas distancia entre nosotros y la frontera final de la atmósfera. Por eso la presión atmosférica varía de acuerdo a nuestra posición sobre la corteza terrestre, ya que al haber más aire encima de nosotros, habrá más presión sobre nosotros.

La presión atmosférica a la altura del nivel del mar es de 101, 325 pascales, o 1 atmósfera, o 760 mmHg. (Ver figura 7.16).

Para medir la presión se utiliza un barómetro como el que se muestra en la figura 7.17. Las unidades son atmósferas (atm), milímetros de mercurio (mmHg), Torrs (torr) o Pascales (Pa). La que es recomendada por el Sistema Internacional de Unidades es el Pascal.

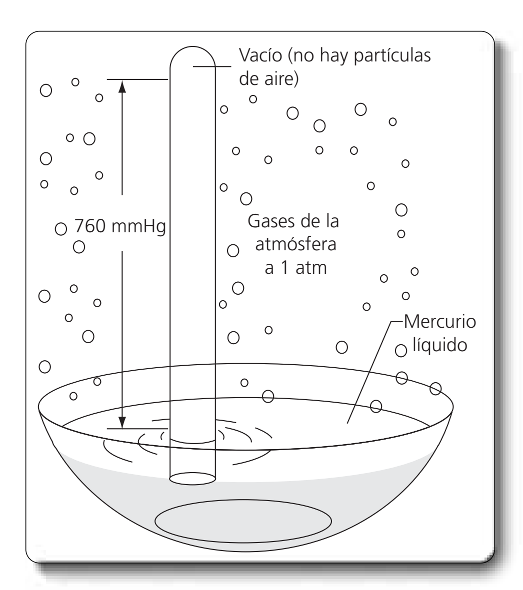
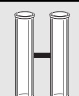


Figura 7.17
En un barómetro, la columna de mercurio marca la presión que ejercen los gases de la atmósfera.



HERRAMIENTA:
Propiedades de la materia y sus unidades

En la tabla 7.6 se presentan las propiedades de la materia y las unidades del Sistema Internacional de Unidades que se utilizan para medirlas.

Tabla 7.6
Propiedades de la materia y sus unidades de medida.

Propiedad	Unidades de medida
Presión (P)	Pascales (Pa)
Volumen (V)	Litros (L)
Temperatura (T)	Kelvin (K)
Cantidad de sustancia (n)	mol (n)

La temperatura y presión estándar se refieren a 0°C de temperatura y 1 atm de presión, o lo que es lo mismo, 273 K de temperatura y 101.325 kPa de presión. Cuando se utilizan estas condiciones se emplea la abreviación TPE (temperatura y presión estándar).

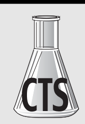
En la tabla 7.7 se presentan las unidades para medir la presión y su equivalencia en Pascales.

Con los datos de la tabla 7.7 se obtienen las razones unitarias correspondientes. Como ejemplo, para obtener atmósferas a partir de Pascales, la razón unitaria correspondiente es:

$$\frac{1 \text{ atm}}{101{,}325 \text{ Pa}}$$

Tabla 7.7
Unidades para medir la presión.

Unidades	Abreviación	Equivalente a 1 Pa
Atmósferas	atm	9.869×10^{-6} atm
Milímetros de mercurio	mmHg	7.5×10^{-3} mmHg
Torr	torr	7.5×10^{-3} torr
Pascales	Pa	1 Pa



CTS Salud:
Presión sanguínea

Medir la presión sanguínea de un paciente es una práctica común en hospitales y consultorios. Pero, ¿qué es la presión sanguínea? Todo comienza en el corazón, que actúa como una bomba que se contrae para crear la presión necesaria que impulsa a la sangre por todo el sistema circulatorio. Cuando el corazón se contrae, la presión de la sangre alcanza su máximo valor. A esta presión se le conoce como sistólica. A continuación el corazón se relaja, con lo que la presión de la sangre baja. En ese momento a la presión se le llama presión diastólica. Usualmente esta presión se mide en mmHg, de tal forma que la presión sistólica normalmente es de 100 a120 mm Hg, mientras que la diastólica es de 60 a 80 mm Hg.

Es importante controlar la presión sanguínea, porque cuando ésta es más alta de lo normal se corren graves riesgos de ataques al corazón, de malfunción renal y de accidentes cerebrales. La presión baja también ocasiona problemas, aunque menores, como mareos y desmayos, porque no llega suficiente sangre al cerebro y por lo tanto tampoco llega una cantidad adecuada de oxígeno.

Para medir la presión se utiliza un aparato llamado esfigmomanómetro, que está conectado a un brazalete inflable. El brazalete se coloca en el brazo del paciente, y se llena de aire poco a poco. Con esto se aprieta el brazo hasta que la sangre deja de fluir por él. A continuación, con un estetoscopio colocado sobre la arteria, el aire de adentro del brazalete se deja salir poco a poco. Cuando la presión que ejerce el brazalete sobre el brazo es igual a la presión sistólica, la sangre comienza a fluir otra vez por el brazo, por lo que se escucha el palpitar del corazón con el estetoscopio. El aire se deja salir hasta que no se escuchan más los latidos del corazón. En ese momento se tiene el valor de la presión diastólica.

Actualmente se utilizan aparatos automáticos para medir la presión de las personas. El principio del funcionamiento es exactamente el mismo. La diferencia es que los actuales tienen un sensor que detecta los latidos del corazón que antes se localizaban con el estetoscopio.



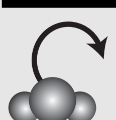
Figura 7.18
Para medir la presión sanguínea se utiliza un manómetro.

Las leyes de los gases

Los gases pueden estudiarse a través del conocimiento de como varían la temperatura, la presión, el volumen y la cantidad de sustancia, que son las propiedades fundamentales de este estado de la materia. Estas propiedades no son independientes porque cualquier cambio en una de ellas provoca alteraciones en las demás. La relación de cada una de estas propiedades es lo que nos lleva a las leyes de los gases.

La ley de Boyle

Robert Boyle (1627-1691) estudió el comportamiento de los gases de forma sistemática y cuantitativa. Con una serie de estudios descubrió la relación que existe entre el volumen y la presión de los gases, a temperatura y cantidad de sustancia constantes. Para eso hizo varios experimentos en los que, cuidadosamente, midió el volumen del gas conforme iba variando su presión.



TE TOCA A TI:
La ley de Boyle

En la tabla 7.8 se presentan algunos resultados tipo del experimento de Boyle.

a) Calcula los valores de la presión en kilopascales.
b) Utiliza los datos de la tabla y haz una gráfica con los valores del volumen en el eje de las abscisas y los valores de la presión en el eje de las ordenadas.
c) Calcula el inverso del volumen (1/V). Haz una gráfica donde en el eje de las abscisas esté el valor de 1/V y en el eje de las ordenadas el valor de la presión.
d) Multiplica cada valor de la presión por su correspondiente valor del volumen.
e) Con los valores de la tabla y tus gráficas, saca la relación entre la presión y el volumen de un gas. Es decir, establece ¿qué le pasa al volumen de un gas conforme la presión aumenta?

Tabla 7.8
Medidas de la presión y el volumen de los gases en un experimento de Boyle.

Presión (mmHg)	724	869	951	998	1230	1893	2250
Volumen (L)	1.50	1.33	1.22	1.16	0.94	0.61	0.51

Con el ejercicio anterior te habrás dado cuenta de que cuando el volumen de un gas disminuye, su presión aumenta. Esto ocurre siempre y cuando mantengamos la cantidad de sustancia del gas y la temperatura sin variaciones, es decir, constantes.

Matemáticamente la ley de Boyle se expresa como sigue:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

Esta expresión quiere decir que el volumen está inversamente relacionado con la presión. Cuando uno aumenta, la otra disminuye y viceversa. Por esta razón, la gráfica que hiciste donde en el eje de las abscisas colocaste los valores de $1/V$ y en el de las ordenadas el valor de la presión, lo que resultó fue una línea recta.

En el ejercicio anterior al multiplicar el valor de la presión por su correspondiente valor del volumen, los resultados para cada caso fueron muy parecidos, casi constantes. Si no son idénticos es porque los valores experimentales que obtuvo Boyle tuvieron un cierto error experimental. Matemáticamente se puede decir que

$$PV = k$$

Donde k es un valor constante. Ésta es la expresión de la ley de Boyle

> La ley de Boyle del estado gaseoso establece que $PV = k$, siempre y cuando la temperatura y la cantidad de sustancia del gas permanezcan sin variación.

A pesar de que una cierta muestra de gas a temperatura constante puede tener diferentes valores de presión y de volumen, el resultado de multiplicar el valor de P por el valor de V será siempre una constante.

De esta forma, supongamos cierta muestra de gas que se encuentra a una presión P_1 y ocupa un volumen V_1. Variamos el volumen de tal forma que al final se encuentra a una presión P_2 y ocupa un volumen V_2. Con los valores iniciales sabemos que

$$P_1V_1 = k$$

Y con los valores finales podemos escribir que

$$P_2V_2 = k$$

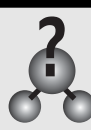
Cuando dos cosas son iguales a una tercera es porque son iguales entre sí. En este caso ambos productos son iguales al mismo valor constante k, por lo que ambos son iguales entre sí, con lo cual

$$P_1V_1 = k = P_2V_2$$

o bien

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

Una aplicación común de la ley de Boyle es la de predecir como se verá afectado el valor de la presión o del volumen de un gas, cuando se varía alguna de estas dos propiedades.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

La ley de Boyle

El volumen de un globo es igual a 0.55 L a nivel del mar, y la presión es igual a 101.325 kPa. El globo se lleva a un lugar que está a una altura de 6.5 km, donde la presión es de 40.53 kPa. Si la temperatura permanece constante, ¿cuál es el valor del volumen del globo cuando está a 6.5 km de altitud?

Para resolver este problema utilizamos la ecuación

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

A continuación reconocemos cuáles son los datos del problema. En este caso:

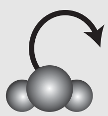
Condiciones iniciales	Condiciones finales
P_1 = 101.325 kpa	P_2 = 40.53 kPa
V_1 = 0.55 L	V_2 = incógnita

Por lo tanto, despejamos de la ecuación el valor que desconocemos

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2}$$

$$V_2 = 0.55 \text{ L} \frac{101.325 \text{ KPa}}{40.53 \text{ KPa}} = 1.38 \text{ L}$$

Como siempre debe hacerse, analizamos el resultado. Cuando la presión disminuye, el volumen tiene que aumentar. Para pasar del estado inicial al final la presión se redujo, por lo que el volumen final tiene que ser mayor que el volumen inicial. Con los valores se ve que esto se cumple, por lo que la respuesta parece correcta.



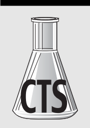
TE TOCA A TI:

Otra vez la ley de Boyle

Una muestra de oxígeno gaseoso ocupa un volumen de 255 mL y ejerce una presión de 745 mmHg. Calcula el valor de la presión en Pascales cuando el volumen que ocupa el gas:

a) se reduce a la mitad
b) se triplica
c) se reduce a una centésima de su valor inicial
d) aumenta cien veces

Analiza cada uno de tus resultados por escrito y verifica que la respuesta es correcta de acuerdo con la ley de Boyle.



CTS Salud:
La respiración

La respiración comienza como un juego de presiones, que puede explicarse con la Ley de Boyle. Para ello recordemos que los pulmones son elásticos como los globos, y se encuentran en la cavidad torácica. El diafragma, que juega un papel estelar en la respiración, constituye el piso de esa cavidad.

El proceso de respiración se inicia cuando el diafragma se contrae. Al hacerlo deja más espacio y por eso se dice que la cavidad torácica aumenta su tamaño. Como los pulmones son elásticos, al aumentar el volumen de la cavidad, los pulmones se expanden. (Ver figura 7.19).

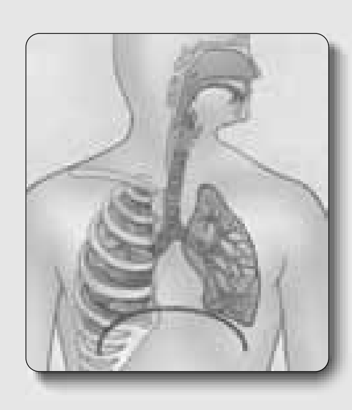


Figura 7.19 El diafragma se contrae, el tamaño de la cavidad torácica aumenta y los pulmones se expanden.

De acuerdo con la ley de Boyle, la presión disminuye si el volumen aumenta, por lo que la presión adentro de los pulmones decrece cuando los pulmones se expanden. Con esto, la presión en los pulmones es menor que la presión de afuera. Como los gases tienden a desplazarse hacia regiones con menor presión, el aire entra en los pulmones. Esto ocurrirá mientras la presión adentro sea menor que la presión de afuera. (Ver figura 7.20).

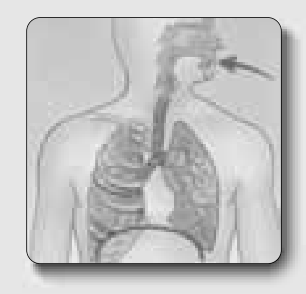


Figura 7.20 Debido a que la presión adentro de los pulmones es menor que la presión de afuera, el aire entra.

Durante la espiración, el diafragma se relaja y ocupa su posición original. Esto reduce el volumen de la cavidad torácica. Los pulmones se oprimen con lo que disminuye su volumen y la presión en ellos aumenta. Ahora la presión en los pulmones es mayor que la presión de afuera, y el aire sale. (Ver figura 7.21).



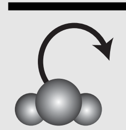
Figura 7.21 En la espiración, el volumen de los pulmones disminuye, la presión aumenta y el aire sale.

La respiración comienza como un juego de presiones, donde continuamente se están creando diferencias de presión que producen la entrada y salida de aire de los pulmones.

La ley de Charles

La ley de Boyle exige que la temperatura y la cantidad de materia del sistema permanezcan constantes. Supongamos ahora que la temperatura varía. ¿Cómo cambia el volumen de un gas cuando la temperatura varía, y mantenemos la presión y la cantidad de sustancia constantes?

Jacques Alexandre Cesar Charles (1746-1823) investigó el comportamiento de los gases. En sus experimentos mantenía la presión de una cierta cantidad de gas como constante y medía como variaba el volumen cuando la temperatura cambiaba.



TE TOCA A TI:
La ley de Charles

Para tener una idea cualitativa de lo que le ocurre a un gas cuando la temperatura cambia, realiza lo siguiente. Tapa la boca de una botella de vidrio colocándole un globo como capuchón. Calienta la botella y observa que le ocurre al globo.

Con tus observaciones, deduce cómo es la relación entre la temperatura y el volumen de un gas. ¿Se mantuvo la presión constante? ¿Y la cantidad de sustancia del gas? Explica tus respuestas.

Los estudios de Charles demostraron que el volumen de un gas aumenta cuando incrementas la temperatura, con la presión y la cantidad de materia constantes; y viceversa, disminuye cuando la temperatura decrece. Con esto decimos que la temperatura y el volumen son directamente proporcionales entre sí. Matemáticamente

$$V \propto T$$

Como en toda proporcionalidad, incluimos una constante de proporcionalidad k' y obtenemos una igualdad

$$V = k'T$$

o bien

$$\frac{V}{T} = k'$$

Esta es la expresión de la ley de Charles.

La ley de Charles del estado gaseoso establece que el volumen de una cantidad fija de gas es directamente proporcional a la temperatura, siempre y cuando se mantengan la presión y la cantidad de materia constantes. Esto es: $\frac{V}{T} = k'$.

A pesar de que una cierta muestra de gas a presión constante puede tener diferentes valores de temperatura y de volumen, el resultado de dividir el valor de V por el valor de T será siempre una constante.

De esta forma, al igual que lo hicimos con la ley de Boyle, se pueden comparar dos condiciones de temperatura y volumen para una determinada muestra de gas que se mantiene a presión constante, con lo que obtenemos:

$$\frac{V_1}{T_1} = k' = \frac{V_2}{T_2}$$

o bien

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

En esta ecuación, V_1 y V_2 corresponden al valor del volumen cuando la temperatura es T_1 y T_2 Kelvin, respectivamente.

DESCÚBRELO TÚ:
La ley de Charles y el cero absoluto

¿Cuánto vale el cero absoluto?

Material

- Jeringa de 10 mL con aguja
- 1 matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Termómetro de −10ºC a + 110ºC
- 1 tapón de hule para el matraz, horadado para el paso del termómetro
- Tubos de ensayo
- Probeta graduada de 100 o 250 mL
- Soporte universal con dos pinzas y un anillo
- Baño de hielo con sal, de tamaño suficiente para contener el matraz Erlenmeyer
- Pistola de aire o secadora de pelo.

Procedimiento

Vas a montar un aparato como el de la figura 7.22.

Con cuidado, inserta la aguja a través del tapón de hule. Inserta el termómetro a través de la horadación del tapón y ajusta su posición de modo que al cerrar el matraz, el bulbo del termómetro quede en el centro del matraz.

Para determinar con precisión el volumen del matraz una vez tapado y con el termómetro en su lugar, llénalo completamente con agua y tápalo con el tapón preparado de modo que no quede aire dentro del matraz, sólo agua.

Luego retira el tapón y mide el volumen de agua con la probeta, lo llamaremos *Vi*. Seca bien el matraz.

Retira la jeringa de la aguja y monta el aparato como el de la figura 7.22. Espera a que la temperatura del gas en el matraz llegue al valor más bajo y conecta la jeringa —sin aire— en la aguja.

Toma el valor inicial de la temperatura que corresponderá al valor de $\Delta V = 0$.

Llena la tabla siguiente con parejas T, ΔV (medido en la jeringa).

Con los valores obtenidos, haz una gráfica del volumen total $Vi + \Delta V$ contra T (ºC).

¿Qué tipo de función es?

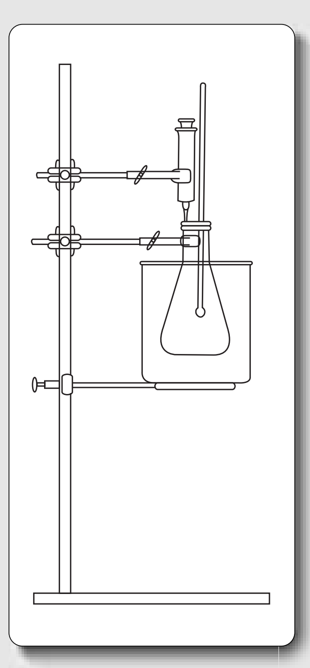
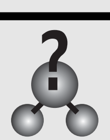


Figura 7.22
Dispositivo experimental.

Extrapola la gráfica hasta $V = 0$, ¿A qué valor de temperatura corresponde, en grados centígrados?

¿Cuánto vale el cero absoluto?

T, °C
ΔV
$Vi + \Delta V$



¿CÓMO SE RESUELVE?:
La ley de Charles

El volumen de un globo es igual a 0.55 L a 25ºC. El globo se lleva a un lugar cuya temperatura es de 40ºC y la presión atmosférica es la misma ¿Cuál es el volumen del globo a esta temperatura?

Para resolver este problema utilizamos la ecuación

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

A continuación reconocemos cuáles son los datos del problema. Recordemos que la temperatura tiene que estar expresada en Kelvin. En este caso:

Condiciones iniciales	Condiciones finales
T_1 = 25ºC = 298 K	T_2 = 40ºC = 313 K
V_1 = 0.55 L	V_2 = incógnita

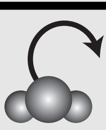
De la ecuación despejamos el valor que no conocemos

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1}$$

incluimos los valores

$$V_2 = 0.55\ \text{L}\ \frac{313\ \text{K}}{298\ \text{K}} = 0.58\ \text{L}$$

Analizamos los resultados. Cuando la temperatura aumenta, el volumen también se incrementa. Ese es el caso en este problema, por lo que la respuesta parece ser correcta.



TE TOCA A TI:
Otra vez la ley de Charles

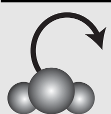
En condiciones de presión y cantidad de gas constante, una muestra de cloro gaseoso ocupa un volumen de 1300 mL a una temperatura de 25ºC. Calcula el valor de la temperatura cuando el volumen que ocupa el gas:

a) se reduce a la mitad
b) se triplica
c) se reduce a una centésima de su valor inicial
d) aumenta cien veces

Analiza cada uno de tus resultados y verifica que la respuesta es correcta de acuerdo con la ley de Charles.

La ley de Gay-Lussac

Falta saber qué le ocurre a la presión de un gas cuando aumenta la temperatura, si mantenemos el volumen y la cantidad de sustancia del gas fijos. Esto lo estudió Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850).



TE TOCA A TI:
La ley de Gay-Lussac

En un experimento se tomó una cantidad de sustancia fija de gas, se colocó en un recipiente de volumen fijo, y se midieron los cambios en la presión cuando cambia la temperatura. Los resultados se encuentran en la tabla 7.9.

a) Calcula los valores de la presión en kilopascales.
b) Utiliza los datos de la tabla y haz una gráfica con los valores de la temperatura en el eje de las abscisas y los valores de la presión en el eje de las ordenadas.
c) Calcula el inverso de la temperatura (1/T). Haz una gráfica donde en el eje de las abscisas este el valor de 1/T y en el eje de las ordenadas el valor de la presión.
d) Divide cada valor de la presión por su correspondiente valor de la temperatura.
e) Con los valores de la tabla y tus gráficas, saca la relación entre la presión y la temperatura de un gas. Es decir, establece qué le pasa a la presión de un gas conforme la temperatura aumenta.

Tabla 7.9
Medidas de la presión y la temperatura.

Presión (atm)	1.07	1.09	1.11	1.15	1.18	1.26	1.46
Temperatura (K)	293	298	303	313	323	343	400

La relación entre la temperatura y la presión de un gas, también conocida como ley de Gay-Lussac, establece que la temperatura de un gas es directamente proporcional a la presión. Esto significa que al incrementar la temperatura también aumenta la presión y viceversa, siempre y cuando la cantidad de sustancia y el volumen del gas permanezcan sin variar.

Al igual que lo hicimos con la ley de Boyle y la ley de Charles, escribimos ahora las ecuaciones que relacionan a la temperatura con la presión.

$$T \propto p$$

Incluimos una constante de proporcionalidad

$$T = k''P$$

Si despejamos de la ecuación, obtenemos que la temperatura dividida por la presión siempre va a dar un valor constante.

$$\frac{T}{P} = k''$$

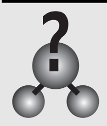
Esto pudiste comprobarlo con el ejercicio anterior. Ésta es la expresión de la ley de Gay-Lussac.

> La ley de Gay-Lussac del estado gaseoso establece que la temperatura de una cantidad fija de gas es directamente proporcional a la presión, siempre y cuando se mantenga el volumen y la cantidad de materia constantes. Esto es: $\frac{T}{P} = k''$.

También podemos obtener la relación entre dos condiciones de temperatura y presión.

$$\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}$$

En esta ecuación, P_1 y P_2 corresponden al valor de la presión cuando la temperatura es T_1 y T_2 Kelvin, respectivamente.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

La ley de Gay-Lussac

El volumen de un globo es igual a 0.55 L a nivel del mar, cuya temperatura es 25ºC. El globo se lleva a un lugar muy frío donde su presión es igual a 80.66 kPa ¿Cuál es la temperatura del gas en el globo a esta presión?

Para resolver este problema utilizamos la ecuación

$$\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}$$

A continuación reconocemos cuáles son los datos del problema. Recordemos que la temperatura tiene que estar expresada en Kelvin. En este caso:

Condiciones iniciales	Condiciones finales
T_1 = 25°C = 298 K	T_2 = incógnita
P_1 = 101.32 = kPa (porque está a nivel del mar)	P_2 = 80.66 kPa

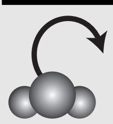
De la ecuación despejamos el valor que no conocemos

$$T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1}$$

incluimos los valores

$$T_2 = 298\ K \frac{80.66\ KPa}{101.325\ KPa} = 237\ K$$

Analizamos los resultados. Cuando la presión disminuye, la temperatura decrece. Ese es el caso en este problema, por lo que la respuesta parece ser correcta.

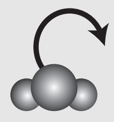


TE TOCA A TI:
Otra vez la ley de Gay-Lussac

En condiciones de volumen y cantidad de sustancia de gas constante, una muestra de nitrógeno gaseoso tiene una presión de 720 mm Hg a una temperatura de 25ºC. Calcula el valor de la presión en Pascales cuando la temperatura del gas, en grados Kelvin:

a) se reduce a la mitad
b) se triplica
c) se reduce a una centésima de su valor inicial
d) aumenta cien veces

Analiza cada uno de tus resultados y verifica que la respuesta parece ser correcta de acuerdo con la ley de Gay-Lussac.



TE TOCA A TI:
Todas las leyes juntas

Realiza el siguiente experimento y analiza con él las leyes de los gases.

Formen equipos de cuatro personas. Tomen una lata de refresco. Háganle un agujero por una de las paredes de la lata y vacíenla, como se observa en la figura 7.23.

Agréguenle por el orificio una pequeña cantidad de agua (1/4 de vaso). Coloquen la lata en la estufa con el orificio hacia arriba. Caliéntenla hasta que comience a salir un gas por el orificio. Utilicen un trapo para agarrar la lata con las manos y tapar el orificio con cinta adhesiva blanca. Con mucho cuidado y utilizando un trapo para agarrar la lata y no quemarse, retiren la lata del fuego y déjenla enfriar. Observen qué pasa y traten de explicarlo con las leyes de los gases que hemos visto hasta ahora. Discutan sus conclusiones con sus compañeros.



Figura 7.23
A la lata se le hace un orificio por una de las paredes y se vacía.

Una ayuda: antes de comenzar el experimento, la presión interna de la lata es igual a la presión atmosférica.

La ley de Avogadro

Amadeo Avogadro complementó el trabajo realizado por Boyle, Charles y Gay-Lussac. En 1811, el científico italiano publicaba la hipótesis que establecía que, a la misma temperatura y presión, volúmenes iguales de gas contienen el mismo número de entidades de gas. Con esto, el volumen del gas es directamente proporcional a la cantidad de sustancia

de gas (n), siempre y cuando la temperatura y la presión se mantengan constantes. Las expresiones matemáticas que indican este comportamiento son:

$$V \propto n$$

$$V = k'''n$$

$$\frac{V}{n} = k'''$$

Esta última ecuación es la expresión matemática para la ley de Avogadro.

> La ley de Avogadro del estado gaseoso establece que el volumen es directamente proporcional a la cantidad de sustancia del gas, siempre y cuando se mantengan la temperatura y la presión constantes. Esto es: $\frac{V}{n} = k''$

A partir de la ley de Avogadro se puede establecer la relación entre los volúmenes de los gases que participan en una reacción química. Por ejemplo, la reacción para la síntesis de amoniaco (NH_3) se representa con la siguiente ecuación química

$$3\ H_2\,(g) + N_2\,(g) \rightarrow 2\ NH_3\,(g)$$

Por los coeficientes estequiométricos sabemos que 3 moles de H_2 reaccionan con 1 mol de N_2 para dar 2 moles de NH_3. Como todos los reactivos y productos están en estado gaseoso, y como la temperatura y la presión son constantes para todos ellos, entonces podemos relacionar directamente al volumen con la cantidad de sustancia. De esta forma:

$3H_2$ (g)	+	N_2 (g)	→	$2NH_3$ (g)
3 moles		1 mol		2 moles
3 volúmenes		1 volumen		2 volúmenes

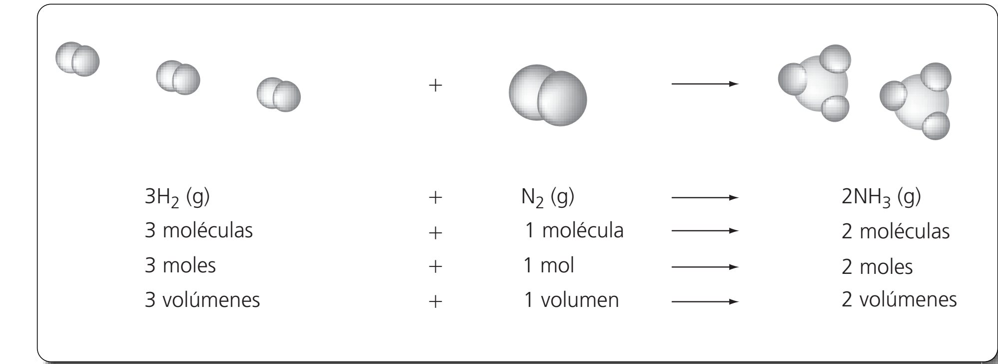


Figura 7.24 Relación de volúmenes en una reacción química. Como ejemplo se utiliza la reacción de producción de amoniaco.

Gas ideal

En la tabla 7.10 se resumen las leyes de los gases que hemos visto hasta ahora.

Tabla 7.10
Las leyes de los gases

Nombre	Expresión matemática	Condiciones
Ley de Boyle	$V \propto \frac{1}{P}$	T y n constantes
Ley de Charles	$V \propto T$	P y n constantes
Ley de Gay-Lussac	$T \propto P$	n y V constantes
Ley de Avogadro	$V \propto n$	T y P constantes

De las expresiones anteriores, podemos juntar en una sola a todas aquellas que involucran al volumen. De esta forma

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Si incluimos una constante de proporcionalidad, R, obtenemos una igualdad

$$V = R\frac{nT}{P}$$

La ecuación podemos acomodarla y escribir

$$PV = nRT$$

Esta ecuación es la **ecuación del gas ideal**.

La ecuación del gas ideal $PV = nRT$ contiene la relación que existe entre las cuatro variables, (P, V, T y n) que describen a los gases.

Con esta ecuación tenemos la conexión entre las cuatro propiedades generales de los gases. A la constante de proporcionalidad R se le conoce como la **constante general del estado gaseoso**.

Un **gas ideal** es un gas hipotético cuya temperatura, presión y volumen se comportan como lo indica la ecuación anterior. Es un modelo hecho para explicar el comportamiento de los gases. Debe quedar claro que no hay un gas en la naturaleza que sea ideal. Sin embargo, la mayoría de los gases se comportan de acuerdo a este modelo, cuando se encuentran a baja presión y alta temperatura. Un poco más adelante en este capítulo profundizaremos el estudio de los gases que no se comportan de acuerdo al modelo del gas ideal.

Ahora, es conveniente saber cual es el valor de la constante R.

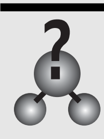
La constante de los gases R se midió experimentalmente. Se fijaron las condiciones de temperatura y presión, se colocó un mol de gas y se midió el volumen. Con estos cuatro datos, se obtuvo la constante de los gases.

En condiciones estándar de temperatura y presión, esto es 273 K y 101.325 kPa, un mol de gas ocupa un volumen igual a 22.4L. De la ecuación el gas ideal se despeja R y se sustituyen los valores, como se indica a continuación:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{(101.325 \text{ kPa})(22.4 \text{ L})}{(1 \text{ mol})\ (273 \text{ K})} = 8.314\ \frac{\text{kPaL}}{\text{molK}} = 8.314\ \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

El valor de R es 8.314 kPaL/Kmol, o 8.314 J/molK o 0.082 Latm/molK. La constante es la misma para todos los gases.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

El gas ideal

Un tanque de 2 L se llena de oxígeno. La temperatura dentro del tanque es igual a 300 K y la presión es 152 kPa. Calcula la cantidad de sustancia de gas que contiene el tanque.

Para resolver este problema utilizamos la ecuación del gas ideal

$$PV = nRT$$

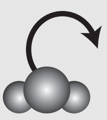
Identificamos los datos del problema.

Datos	T = 300K	P = 152 kPa	V = 2 L	n = ¿?

Necesitamos calcular la cantidad de sustancia de gas, n, para lo cual, de la ecuación del gas ideal, despejamos n y sustituimos los valores de T, P y V.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(152 \text{ kPa})(2 \text{ L})}{\left(8.314 \frac{\text{kPaL}}{\text{molK}}\right)(300\text{K})} = 0.122 \text{ moles}$$

Analizamos el resultado. Un mol de gas a 273 K y 101.325 kPa de presión ocupa 22.4L. El volumen que tenemos ahora es mucho menor, 2 L, mientras que la presión y la temperatura del gas están cercanas a los valores estándar. Como el volumen es mucho menor, como la décima parte, se espera que la cantidad de moles también lo sea. El resultado está de acuerdo con este análisis, por lo que la solución parece ser correcta.



TE TOCA A TI:

El gas ideal

1. Calcula el volumen (en L) que ocupan 2.12 moles de óxido nítrico (NO) a 6.5 atm y 45°C.
2. Calcula el volumen que ocupan 8.5 g de NO en condiciones estándar de temperatura y presión.
3. Calcula la presión que ejercen 3.7 g de monóxido de carbono (CO) que están confinados en un tanque de 4.5 L de capacidad, a una temperatura de 35°C.
4. ¿Cuál será la temperatura de un mol de cierto gas, que ocupa 35 L a una presión de 4 atm? ¿Cuál será la temperatura del mismo gas, cuando se pone en un recipiente de 3.5 L de capacidad a la misma presión? Y si ahora el recipiente es de 0.35 L ¿cuál será la temperatura de un mol de gas a la misma presión? Con los resultados haz una gráfica del volumen y la temperatura del gas. ¿A cuál de las leyes de los gases corresponde tu gráfica?
5. Calcula la presión que tienen 65 g de un gas que ocupa un volumen de 2 L, y que tiene una temperatura de –196°C.
6. Para una mol de nitrógeno confinado en un recipiente de 3 L, calcula la temperatura para las presiones indicadas a continuación. Haz una gráfica de la temperatura y la presión.

Presión en atm	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5	1.7	2.0	2.2	2.5

La ecuación del gas ideal también se utiliza para realizar cálculos cuando las condiciones de los gases cambian. Si una determinada cantidad de gas cambia de ciertas condiciones iniciales a otras condiciones finales, la ecuación del gas ideal nos permite escribir

Para las condiciones iniciales

$$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1}$$

Para las condiciones finales

$$R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

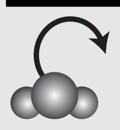
Como la constante de los gases es la misma en los dos casos, nuevamente podemos igualar de la siguiente forma

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

El caso más común es cuando la cantidad de sustancia de gas es fija, con lo que n_1 es igual a n_2 y la ecuación se escribe como

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

Esta se conoce como la **ley combinada del estado gaseoso**. Como vimos, es una consecuencia directa de la ecuación del gas ideal.



TE TOCA A TI:

La ley combinada de los gases

Una pequeña burbuja de aire proviene del fondo de un lago, donde la presión es 648.48 kPa y la temperatura 8ºC, hasta llegar a la superficie del agua donde la temperatura es 25ºC y la presión es 101.325 kPa. Calcula el volumen final de la burbuja, si el volumen inicial es igual a 2.1 mL.

La densidad y la masa molar de un gas

La ecuación del gas ideal puede expresarse de otra forma y utilizarse en el cálculo de distintas propiedades. Por ejemplo, si la ecuación del gas ideal la escribimos como

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

y sabemos que la cantidad de sustancia se calcula como

$$n = \frac{m}{M}$$

donde m es la masa expresada en gramos y M es la masa molar, se puede reemplazar n en la primera ecuación

$$\frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

La densidad (ρ) se define como la masa entre el volumen. Sustituyendo

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

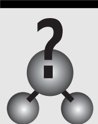
Se puede calcular con esta fórmula la densidad de un gas. La densidad de los gases es muy baja en condiciones estándar, por lo cual las unidades que generalmente se utilizan para expresar la densidad de los gases son gramos por litro (g/L).

Cabe señalar en esta ecuación que la densidad es directamente proporcional a la presión del gas. Conforme se aumenta la presión, la densidad también aumenta. De hecho ésta es una de las formas de pasar del estado gaseoso al estado líquido, lo que comunmente se conoce como licuar un gas. En este proceso se aumenta la presión de un gas, con lo cual aumenta la densidad hasta que se pasa del estado gaseoso al estado líquido. Esto ocurre siempre y cuando estemos por debajo de una temperatura llamada crítica. Arriba de la temperatura crítica no se puede licuar un gas.

De las ecuaciones anteriores resulta claro que también se puede conocer la masa molar de un gas a partir de su densidad, conociendo la presión y la temperatura a la que se encuentra. Basta escribir la ecuación como

$$M = \frac{\rho RT}{P}$$

En el capítulo 6 estudiamos la forma de obtener la fórmula molecular de un compuesto a partir de la composición elemental y la masa molar. Ahora podemos calcular la masa molar de un gas a partir de las condiciones en las que se encuentra. Con esto y la composición elemental podremos encontrar la fórmula molecular de un gas.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Fórmula molecular de un compuesto gaseoso

La fórmula mínima de un compuesto es SiF_3. A 308 K, 2.38 g del compuesto ocupan un volumen de 0.210 L y ejercen una presión de 172.25 kPa. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Para resolver este problema utilizamos la ecuación

$$M = \frac{\rho RT}{P}$$

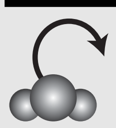
Identificamos los datos del problema. Con la masa y el volumen obtenemos la densidad.

Datos	V= 0.210L	T = 308 K	m = 2.38g	P=172.25 kPa	ρ=11.33g/L

Ahora calculamos la masa molar para lo cual utilizamos la ecuación correspondiente

$$M = \frac{(11.33\text{g/L})(8.314\text{kPaL/molK})(308\text{ K})}{172.25\text{ kPa}} = 168.43\text{ g/mol}$$

La masa molar de la fórmula mínima es 85.09 g/mol. Por lo tanto, la fórmula molecular debe ser Si_2F_6 ya que $85.09 \times 2 = 170.2$ es un valor cercano a la masa molar que calculamos.



TE TOCA A TI:
Densidades y masa molares

a) Calcula la densidad del amoniaco a 735 mmHg y 45ºC.

b) Se sintetiza un compuesto gaseoso, cuya densidad es igual a 7.71 g/L a 36ºC y 2.88 atm. Calcula la masa molar del compuesto.

c) Un compuesto gaseoso es 78.14 % en masa de boro y 21.86% en masa de hidrógeno. A 300 K una muestra que ocupa 74.3 mL ejerce una presión de 1.12 atm. Si la masa del gas es igual a 0.0934 g, ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Gases reales

En todas las leyes de los gases hemos asumido que las entidades gaseosas no interaccionan entre ellas, y además hemos establecido que su volumen es insignificante al compa-

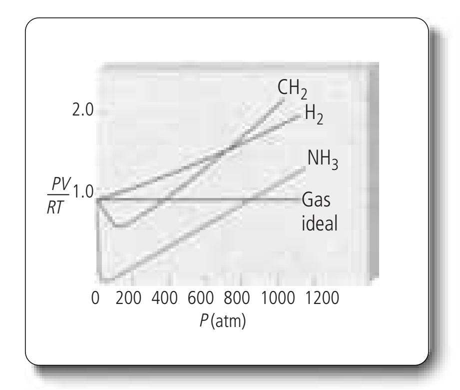


Figura 7.25 Gráfica de PV/RT *vs* P de un mol de gas, donde se muestra la desviación del comportamiento de gas ideal.

rarlo con el volumen del recipiente que lo contiene. Aquel gas que satisface estas condiciones decimos que se comporta de acuerdo a la ley del gas ideal.

Sin embargo, no podemos creer que todos los gases se van a comportar idealmente bajo cualquier condición. Si así fuera, ningún gas podría condensarse en líquido ya que nunca se presentarían las fuerzas intermoleculares necesarias para que esto ocurriera. La pregunta importante es, ¿bajo qué condiciones un gas deja de comportarse de acuerdo con la ley del gas ideal?

Para averiguarlo, hagamos una gráfica del valor de PV/RT en el eje de las ordenadas y pongamos el valor de la presión en el eje de las abscisas. Cuando tenemos un mol de gas ideal, el valor PV/RT es constante e igual a 1. La figura 7.25 muestra la gráfica para el caso del gas ideal y para tres gases reales.

En la gráfica se observa que los gases reales cumplen con la relación de que $PV/RT = 1$ tan solo para valores muy bajos de la presión. Conforme la presión aumenta, el gas deja de comportarse de acuerdo al modelo del gas ideal. En el capítulo 11 trataremos algo más acerca de los gases reales.

> Los gases se comportan de acuerdo al modelo del gas ideal cuando están a bajas presiones y altas temperaturas.

Estequiometría de reacciones con gases

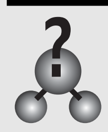
Los gases también reaccionan. Como en toda reacción, para hacer cálculos estequiométricos en las reacciones donde participan gases se necesita calcular la cantidad de sustancia de reactivos y productos.

En el caso de los gases, la cantidad de materia se calcula a través de la ecuación del gas ideal:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

El siguiente cuadro resume los pasos para realizar cálculos estequiométricos cuando en las reacciones participan gases.

> Para realizar cálculos estequiométricos en las reacciones donde participan gases se pueden seguir los siguientes pasos:
>
> - Escribe las fórmulas correctas de reactivos y productos, y balancea la ecuación química.
> - Cuando sea necesario, calcula la cantidad de sustancia inicial a partir de la ecuación del gas ideal.
> - Identifica al reactivo limitante. Todos los cálculos se realizan con base en la cantidad de sustancia inicial del reactivo limitante.
> - Utiliza las razones estequiométricas para calcular la cantidad de las sustancias que desees conocer.
> - Con la cantidad de sustancia y las masas molares de las sustancias puedes calcular la masa de las mismas.
> - Siempre analiza tu resultado y pregúntate si es razonable o no. Cuando no lo sea, revisa tus cálculos.



¿COMO SE RESUELVE?:
Estequiometría con gases

En condiciones estándar de temperatura y presión 3.5 L de O_2 se colocan con 2.64 L de acetileno (C_2H_2). ¿Qué cantidad de CO_2 se produce? La ecuación de la combustión es:

$$5O_2\,(g) + 2\,C_2H_2\,(g) \rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 2\,H_2O(l)$$

Comenzamos con la determinación de la cantidad de sustancia que tenemos de cada uno de los reactivos. Como son condiciones estándar, la temperatura es igual a 273 K y la presión a 101.325 kPa. Identificamos los datos del problema

Para el O_2	$V = 3.5$ L	$T = 273$ K	$P = 101.325$ kPa	$n =$ ¿?
Para el C_2H_2	$V = 2.64$ L	$T = 273$ K	$P = 101.325$ kPa	$n =$ ¿?

Con la ecuación del gas idea

$$n = \frac{PV}{RT}$$

se calcula n para cada uno de los reactivos. De esta forma,

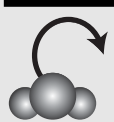
$$\text{Para el } O_2\text{:} \qquad n = \frac{(101.325)(3.5)}{(8.314)(273)} = 0.156 \text{ moles}$$

$$\text{Para el } C_2H_2\text{:} \qquad n = \frac{(101.325)(2.64)}{(8.314)(273)} = 0.118 \text{ moles}$$

Estas son las cantidades de sustancia iniciales de cada uno. Ahora identificamos el reactivo limitante y con base en él hacemos todos los cálculos necesarios. En la tabla 7.11 se presentan todos los resultados.

Tabla 7.11
Resultados de los cálculos estequiométricos.

	$5O_2$ (g) +	$2\,C_2H_2$ (g) →	$4\,CO_2$ (g) +	$2\,H_2O$ (l)
Cantidad inicial (en moles)	0.156	0.118		
Reaccionan	0.156 (reactivo limitante)	0.062		
Al final de la reacción quedan	0.0	0.056	0.125	0.062



TE TOCA A TI:
Estequiometría y gases

En condiciones estándar de temperatura y presión, calcula el volumen de O_2 que se requiere para la combustión completa de 25.5 L de butano (C_4H_{10}).

Las reacciones donde se ven involucrados gases tienen diversas aplicaciones. Como ejemplo está la bolsa de aire de los automóviles donde lo que ocurre es una reacción que produce nitrógeno gaseoso. Éste es el que infla la bolsa en caso de un accidente. Los materiales explosivos son otra aplicación importante, ya que se utilizan para fabricar puentes y carreteras.

La nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) es un explosivo que al descomponerse produce una enorme cantidad de gases. Estos gases ocupan un mayor volumen que el sólido y por eso ocurre la explosión.

La reacción de descomposición de la nitroglicerina es la siguiente:

$$4C_3H_5N_3O_9(s) \rightarrow 6N_2(g) + 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + O_2(g)$$

Si 10 moles de nitroglicerina se descomponen a 300 K en un recipiente de 25 L de capacidad, ¿podemos calcular la presión que ejercen los gases así producidos? La respuesta es que sí. Lo primero que hacemos es calcular la cantidad obtenida de cada gas, mediante las razones básicas correspondientes (ver capítulo 5 para recordar las razones básicas). En la tabla 7.12 se presenta la cantidad de cada gas.

Tabla 7.12
Cantidad de gases producidos durante la descomposición de 10 moles de nitroglicerina

	$4C_3H_5N_3O_9(s)$	$\rightarrow$	$6N_2(g)$	+	$12CO_2(g)$	+	$10H_2O(g)$	+	$O_2(g)$
Cantidad inicial	10 moles								
Cantidad final	0.0 moles		15 moles		30 moles		25 moles		2.5 moles

Para calcular la presión de cada uno utilizamos la ecuación del gas ideal en cada caso. De esta forma:

$$P_{N_2} = \frac{(15)(8.314)(300)}{25} = 1496.52 \text{ kPa}$$

$$P_{CO_2} = \frac{(30)(8.314)(300)}{25} = 2993.04 \text{ kPa}$$

$$P_{H_2O} = \frac{(25)(8.314)(300)}{25} = 2494.20 \text{ kPa}$$

$$P_{O_2} = \frac{(2.5)(8.314)(300)}{25} = 249.42 \text{ kPa}$$

Así tenemos la presión de cada uno de los gases. A la presión que ejerce un gas en una mezcla de gases se le conoce como la **presión parcial del gas**. Para conocer la presión total, basta con sumar las presiones parciales de todos los gases de la mezcla. De esta forma, para nuestro ejemplo:

$$P_T = P_{N_2} + P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{O_2} = 7233.18 \text{ KPa}$$

Ley de las presiones parciales de Dalton

En 1801, John Dalton formuló la ley conocida como la **ley de las presiones parciales**, que establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de cada gas.

La **presión parcial** la define Dalton como la presión a la que estarían sometidos los gases de una mezcla si estuvieran solos a las mismas condiciones de *T* y *P* que la mezcla.

La ley de las presiones parciales establece que la presión total de una mezcla de gases será igual a la suma de las presiones parciales de cada gas que conforma la mezcla.

Si consideramos dos gases, A y B, confinados en un recipiente de volumen V a una cierta temperatura, la presión parcial de cada gas estará definida como

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

En estas ecuaciones n_A y n_B son el número de moles de A y de B respectivamente.

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total de la mezcla de gases será la suma de las presiones parciales.

$$P_T = P_A + P_B = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = (n_A + n_B)\frac{RT}{V} = n_T \frac{RT}{V}$$

Podemos obtener el valor de la presión parcial de cada gas, a partir de la presión total. Para eso, dividimos la presión parcial de A por la presión total de la siguiente forma:

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A RT/V}{(n_A + n_B)\, RT/V} = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = X_A$$

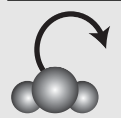
El valor de X_A se conoce como la fracción molar de A.

La **fracción molar** es una cantidad que expresa la relación del número de moles de un componente con el número de moles de todos los componentes presentes.

La fracción molar es una cantidad que siempre es menor o igual a 1. Será igual a uno cuando solamente se tenga un componente, no una mezcla. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una mezcla es igual a 1. Con esta cantidad, la presión parcial de un gas está relacionada con la presión total de la siguiente forma:

$$P_A = X_A P_T$$

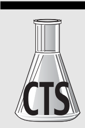
CAPÍTULO 7



TE TOCA A TI:

Presiones parciales, fracciones molares y estequiometría

1. Calcula la fracción de mujeres y de hombres que hay en tu salón de clases. Suma las fracciones de cada tipo y comprueba que la suma es igual a uno.
2. Calcula la presión parcial de los gases que se encuentran en tu salón de clases. Considera que el aire es puro y los datos de la figura 7.15.
3. La nitroglicerina se utiliza como medicamento contra la angina de pecho, que es una insuficiencia transitoria del aporte de sangre, oxígeno y nutrientes al corazón, acompañada de un dolor muy intenso. Su acción es tan eficaz que inmediatamente después de masticar una cápsula de nitroglicerina sucede una vasodilatación coronaria que incrementa el flujo sanguíneo y mejora la irrigación al corazón. Si cada cápsula de nitroglicerina contiene 0.8 mg de ésta, ¿cuál es la presión parcial de los gases producidos y la presión total, si la temperatura es de 37°C y el volumen 6 L? Utiliza la reacción de descomposición de la nitroglicerina descrita anteriormente.



CTS Salud:
Los gases y el buceo

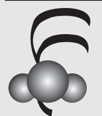
El buceo es un deporte que puede hacerse con relativa seguridad, gracias a las leyes de los gases. Para esto se utilizan tanques que contienen gases donde uno de ellos es oxígeno. Los tanques de los buzos no están llenos tan sólo de oxígeno, porque aún cuando el oxígeno es indispensable para la vida, demasiado oxígeno también es perjudicial. Se dice que poco veneno no mata, como también es cierto que la abundancia de oxígeno es nociva para la salud.

Nuestro cuerpo funciona mejor cuando la presión parcial del oxígeno es de 20.265 kPa aproximadamente. La presión parcial del oxígeno está en función de la presión total, de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales.

Cuando un buzo se sumerge en el agua, la presión del agua es mayor que la atmosférica (101.325 kPa). Aproximadamente a una profundidad de 10 metros la presión que ejerce el agua que está encima del buzo es igual a 101.325 kPa. Si sumamos la presión que tenemos externamente (101.325 kPa, presión atmosférica) a la presión producida por los diez metros de agua, tenemos una presión de 202.65 kPa. Conforme te sumerges a mayor profundidad, la presión se incrementa. De esta forma, a 20 metros de profundidad la presión es de 303.975 kPa y así sucesivamente.

La presión del aire adentro del cuerpo tiene que ser igual a la presión externa porque si no el cuerpo se colapsa, como le pasa a la lata de refresco en la práctica que hiciste en la sección "TE TOCA A TI: Todas las leyes juntas". Los tanques para bucear tienen una válvula especial que ajusta automáticamente la presión del aire del tanque para asegurar que la presión del aire en los pulmones es igual a la presión que ejerce el agua sobre el buzo todo el tiempo. Además asegura que la presión parcial de oxígeno sea siempre alrededor de 20.265 kPa.

Podría pensarse que en los tanques de buzos el oxígeno se mezcla con nitrógeno, ya que es así como están en la atmósfera. Sin embargo, el exceso de nitrógeno, esto es cuando su presión parcial es mayor a 101.325 kPa, aumenta su solubilidad en la sangre y se genera una condición llamada narcosis por nitrógeno. Los efectos sobre el buzo parecen los de una borrachera. Por eso se utiliza helio en los tanques para bucear, un gas inerte mucho menos soluble en la sangre.



DE FRONTERA:
El hoyo de ozono, responsabilidad social de los científicos

La radiación unltravioleta del Sol en grandes cantidades es peligrosa, porque tiene suficiente energía para romper enlaces y producir cambios genéticos en los seres vivos. Los cambios químicos producidos pueden generar cáncer y dañar mucho los sistemas biológicos.

El escudo natural que tiene la Tierra contra la radiación ultravioleta en lo alto de la estratosfera es la capa de ozono (O_3). El ozono se crea y destruye naturalmente durante un ciclo de reacciones, como se muestra a continuación:

$$NO_2 + \text{luz UV} \rightarrow NO + O^{\bullet}$$

$$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

En la década de los años 60 se descubrió que algunos hidrocarburos clorados como los freones (CCl_3F) podían utilizarse con éxito como propelentes de aerosoles en lata, como fluidos en los sistemas sellados de acondicionadores de aire y refrigeradores, y como artículos de limpieza. Una de sus características principales era su gran estabilidad. Para utilizar estos compuestos se hicieron las pruebas de toxicidad necesarias y se determinó que no representaban ningún peligro adicional.

Años después, en 1974, Mario Molina y F. Sherwood Rowland publicaron un trabajo donde establecieron que, de continuar con el uso de los freones, la capa de ozono de la atmósfera se vería seriamente dañada. En 1978, se lanzó un satélite que llevaba instrumentos para vigilar en todo el mundo las concentraciones de ozono en la estratosfera. Los científicos especializados en la atmósfera empezaron a argumentar que los freones planteaban una amenaza para la capa de ozono del planeta. Hoy sabemos que los freones, debido a su gran estabilidad, llegan prácticamente sin modificaciones a la estratosfera, donde ayudados con la energía ul-

travioleta del Sol reaccionan con el ozono y lo convierten en oxígeno, de acuerdo con las siguientes reacciones:

$$CFCl_3 + luz \rightarrow CFCl_2 + Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

Observa que en la última reacción se vuelve a generar el $Cl^{\bullet}$ que inició la destrucción de ozono en la segunda. Esta es la razón de que una sola molécula de $CFCl_3$ pueda destruir un millón de moléculas de ozono. En 1986, los datos del satélite mostraron que un hoyo de ozono estaba creciendo en la Antártida. El "agujero" de ozono se encuentra en una zona antártica donde se presenta un agotamiento del ozono de manera normal en un ciclo anual. En años recientes, la escasez anual de ozono en esta zona se ha incrementado. Casi todo el ozono de la estratosfera inferior sobre la Antártida desaparece durante seis semanas entre septiembre y octubre de cada año. Las pruebas reunidas desde mediados de los años ochenta vinculan el agotamiento de la capa de ozono con el uso de los freones. En 1987, ante la certeza de la responsabilidad de los freones en la destrucción de la capa de ozono se firma el protocolo de Montreal, en el cual se acuerda a nivel mundial disminuir y posteriormente prohibir la producción de estos productos, y se asignan recursos para ayudar a los países en vías de desarrollo de tal forma que puedan dejar de emplear los freones.

Los científicos, al parecer, hicieron bien su trabajo. Descubrieron nuevos productos con aplicaciones interesantes. Los probaron. Analizaron la posible toxicidad. Pensaron que no habría problemas en su uso. Años después descubren que sí hay problemas, lo anuncian, lo dicen, hasta que se logra firmar el protocolo de Montreal a pesar de la pérdida económica que representaba. La responsabilidad social de las personas que hacen ciencia es esa precisamente. No se trata de dejar de investigar, se trata de trabajar con responsabilidad y honestidad, como en cualquier otra área del conocimiento.

Líquidos

En los líquidos las entidades están más cercanas unas a otras, por lo que la atracción que hay entre ellas es mayor que en los gases. Esto les da otra apariencia a los líquidos y una serie de propiedades interesantes.

Propiedades de los líquidos

Podemos resumir las propiedades de los líquidos de la siguiente forma:

1. La materia líquida no tiene una forma definida pero sí un volumen determinado. En pequeñas porciones adquiere forma esférica.
2. Los líquidos no se pueden comprimir a presiones moderadas.
3. Los líquidos por lo general se expanden cuando se calientan y se comprimen cuando la temperatura disminuye. Estas manifestaciones son mucho menos notorias que en los gases.
4. Hay líquidos miscibles y líquidos inmiscibles. Sin embargo, no hay gases inmiscibles. Los líquidos miscibles se difunden unos en otros a velocidades notablemente menores que las del estado gaseoso.
5. Los líquidos se convierten en gases cuando se eleva la temperatura lo suficiente, y se convierten en sólidos si se reduce la temperatura lo necesario.

En los líquidos, una propiedad importante es la presión de vapor.

Presión de vapor

Los líquidos siempre tienden a evaporarse. Cuando un líquido se evapora, se forma un gas en la superficie del líquido que después se desprende. Si el líquido está en un recipiente abierto eventualmente se evaporará en su totalidad. Esto es lo que ocurre con el agua que queda en las calles después de la lluvia.

Tabla 7.13
Presión de vapor del agua a diferentes temperaturas

Temperatura (ºC)	0	10	20	30	37	40	50	60	80	100
Presión de vapor (kPa)	0.70	1.20	2.40	4.27	6.27	7.33	12.39	19.86	47.33	101.325

Sin embargo, si el líquido está en un recipiente cerrado el gas se acumula y ejerce una presión, que se conoce como **presión de vapor**. Cada líquido ejerce una presión de vapor a determinada temperatura. Mientras más se incremente la temperatura, más vapor habrá y mayor será la presión de vapor.

La **presión de vapor** de un líquido es la presión ejercida por el gas, cuando el líquido está en equilibrio con su vapor.

En la tabla 7.13 se muestran valores de la presión de vapor para el agua a diferentes valores de temperatura.

Los líquidos no volátiles son aquellos cuya presión de vapor es prácticamente igual a cero.

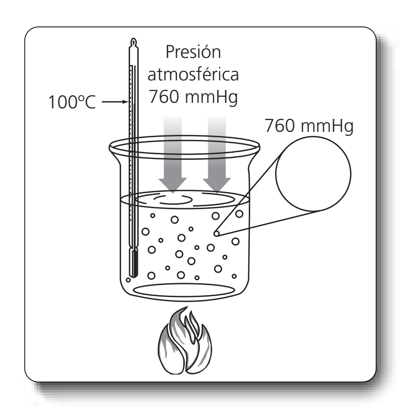
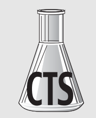


Figura 7.26
La presión de vapor y la presión atmosférica son iguales en el punto de ebullición.

La presión de vapor aumenta con la temperatura, y alcanza el valor de 101.325 kPa a una temperatura característica de cada líquido, llamada **punto de ebullición normal**. De esta forma, la presión de vapor está relacionada con la temperatura de ebullición. Un líquido alcanza el punto de ebullición cuando la presión de vapor es igual a la presión atmosférica. Cuando ocurre la ebullición, las burbujas de gas se forman adentro del líquido y rápidamente alcanzan la superficie. La presión atmosférica no puede detener el escape del vapor por lo que el líquido entra en franca ebullición. Por ejemplo, cuando la presión atmosférica es igual a 101.325 kPa, la temperatura de ebullición del agua es 100ºC, que es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a 101.325 kPa.

A mayores altitudes, la presión atmosférica es menor por lo que el punto de ebullición ocurre a menores temperaturas. En el Monte Everest, donde la presión atmosférica es igual a 36.0 kPa, el punto de ebullición del agua es de 70ºC aproximadamente. En la ciudad de México la presión atmosférica es 78.0 kPa, por lo que el agua tiene una temperatura de ebullición igual a 92ºC. Esto significa que el agua hierve a esta temperatura, lo cual explica que el tiempo de cocción de los alimentos sea un poco mayor que al nivel del mar.



CTS Química casera:
La olla de presión

La olla de presión o “express” como se conoce en algunos sitios, es un delicioso invento basado en la relación de la temperatura y la presión de un gas. Para utilizarla sabemos que se pone lo que se quiere cocinar, se le agrega agua, se cierra “a presión” y se calienta. Conforme aumenta la temperatura del interior, el agua se evapora y genera una cierta presión. Esta presión del agua gaseosa aumenta y aumenta conforme se calienta el interior, hasta que llega a un valor máximo.

En la olla de presión se alcanzan presiones por encima de la atmosférica (101.325 kPa). Si tomamos el interior de la olla como nuestro sistema, podemos decir que la presión dentro de la olla es mayor que 101.325 kPa. Acabamos de aprender que un líquido alcanza el

punto de ebullición cuando la presión de vapor es igual a la presión atmosférica. Para que el agua dentro de la olla ebulla, su presión de vapor tiene que ser mayor a 101.325 kPa. Esto lo alcanza a 120°C, es decir, la temperatura de ebullición se eleva y el agua hierve a mayor temperatura, alrededor de 120°C.

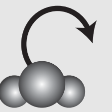
La comida se cuece en menor tiempo, porque la temperatura a la que está es mayor que cuando se encuentra en una olla normal. La temperatura a la que está es mayor, porque su temperatura de ebullición es más alta. Su temperatura de ebullición es más alta porque tiene que alcanzar una presión de vapor mayor. La presión de vapor es mayor, porque también lo es la presión "atmosférica" en el interior de la olla.

Tensión superficial

Los líquidos adquieren la forma del recipiente que los contiene, siempre y cuando la gravedad esté presente. En ausencia de gravedad o cuando se presentan en pequeñas cantidades, toman una forma esférica. La esfera es el cuerpo que cuenta con la menor superficie para un volumen dado. Por lo tanto, los líquidos tienden a minimizar su superficie.

La medida de la fuerza elástica en la superficie de un líquido por cada centímetro cuadrado es **la tensión superficial**. La tensión superficial es la propiedad de los líquidos, por la cual parecen estar rodeados por una membrana en tensión. Al igual que para inflar un globo hay que aplicar cierta fuerza, en el caso de los líquidos para extender el área de un líquido también hay que hacerlo. Así es como se mide la tensión superficial.

La **tensión superficial** es la fuerza requerida para extender la superficie de un líquido una unidad de área. Se mide en dinas por cm^2 o bien, en pascales.



TE TOCA A TI:
Esferas y emulsiones

1) Coloca aceite en un plato. Agrégale una cucharada de agua y observa la forma que toman las gotas de agua. Explica tus observaciones con base en la tensión superficial.

2) Cuando se ponen juntos el aceite y el agua, se observa que no se mezclan. Sin embargo, se puede agitar fuertemente la mezcla y formar una emulsión. ¿Dónde queda la tensión superficial cuando se forma una emulsión?

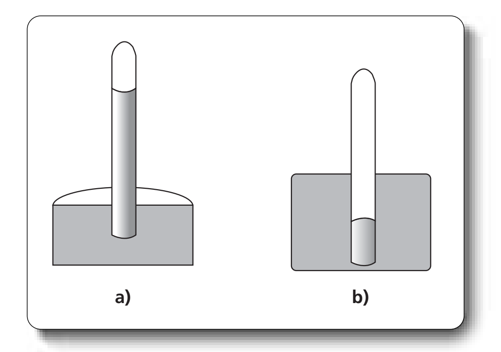


Figura 7.27
Las fuerzas de adhesión y cohesión determinan la capilaridad. ***a)*** La adhesión es mayor que la cohesión (agua en un tubo capilar). ***b)*** La cohesión es mayor que la adhesión (mercurio en un tubo capilar).

La capilaridad es un fenómeno que se produce como consecuencia de la tensión superficial. Ocurre cuando los líquidos suben por un tubo capilar. Gracias a este fenómeno el agua llega desde las raíces hasta las copas de los árboles.

En la capilaridad actúan dos tipos de fuerzas, la cohesión y la adhesión. Si tomamos como ejemplo al agua en un tubo capilar de vidrio, la cohesión es la atracción intermolecular entre moléculas iguales, es decir, entre las moléculas de agua. La adhesión es la atracción de las moléculas de agua con las partículas del tubo de vidrio. Si la adhesión es mayor que la cohesión, el contenido del tubo capilar será llevado hacia arriba. Si la cohesión es mayor que la adhesión, el contenido será llevado hacia abajo. Éste es el caso del mercurio. En la figura 7.27 se muestra un dibujo que ilustra ambos casos.

Solubilidad

Los líquidos son un medio apropiado para que se disuelvan en ellos tanto sólidos como gases. En el capítulo 4 se explicó lo que ocurre cuando una sustancia se disuelve en otra.

> La **solubilidad** de un soluto es la cantidad máxima de soluto que se puede disolver en una cierta cantidad de disolvente a una determinada temperatura.

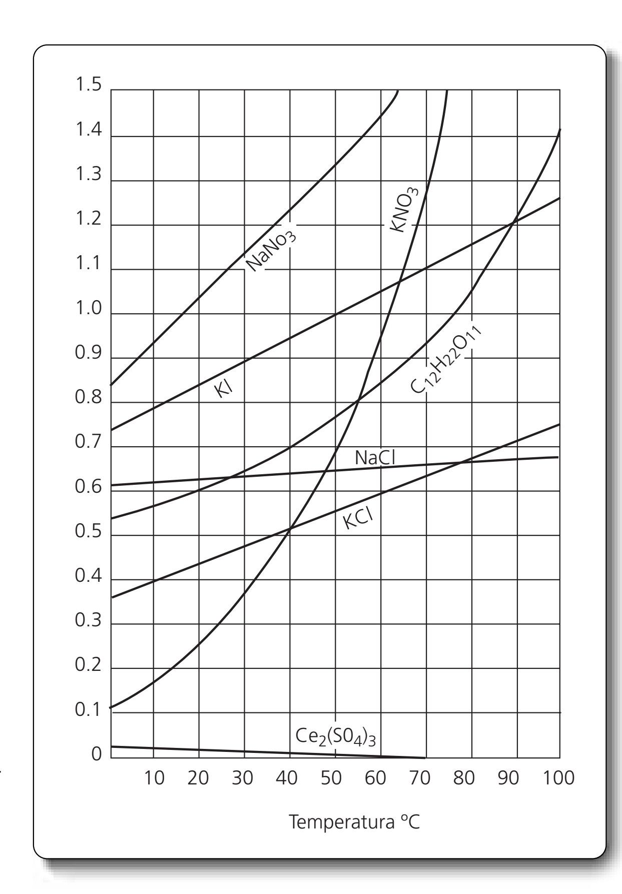
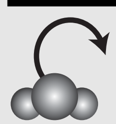


Figura 7.28
Curvas de solubilidad de algunas sales. Se expresa como moles de soluto que producen una disolución saturada en 100 g de agua. Los sólidos, salvo excepciones, son más solubles conforme aumenta la temperatura.

Por ejemplo, en agua a 293 K la máxima cantidad de cloruro de sodio que se puede disolver en un litro de agua es de 370 gramos. Decimos entonces que la solubilidad del cloruro de sodio en agua a 293 K es de 370 g/L.

En la figura 7.28 se muestran curvas de solubilidad para diversos compuestos. Todos los puntos de las curvas se refieren a disoluciones saturadas, en las que ya no se puede disolver más cantidad de soluto. Cuando la concentración del soluto no alcanza la saturación, hablamos de disoluciones insaturadas. Estas corresponden a puntos situados por debajo de las curvas de solubilidad.



TE TOCA A TI:
La solubilidad de las sales

Utiliza la gráfica de la figura 7.28 para contestar las siguientes preguntas.

a) ¿Cuál de todas las sales es la más soluble a 70°C? A la misma temperatura ¿cuál es la menos soluble?

b) ¿Para cuál de los sólidos presentados en la gráfica el incremento en la temperatura significa una solubilidad más baja?

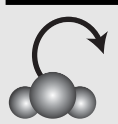
c) ¿En qué rango de temperatura el KCl es más soluble que el NaCl? ¿En qué rango de temperatura la solubilidad del NaCl es mayor que la solubilidad del KCl? ¿Cómo explicas que a cierta temperatura el NaCl sea más soluble que el KCl, pero que a otra temperatura sea el KCl más soluble?

d) ¿A qué temperatura la solubilidad del Kl es la misma que la solubilidad del KNO_3?

e) A 90ºC ¿cuánto valen la solubilidad de Kl y de $C_{12}H_{22}O_{11}$?

La cantidad de gas que se disuelve en un líquido depende de la presión del gas. Mientras mayor sea la presión, mayor será la solubilidad.

Como ejemplo, en 1 L de agua se disuelven aproximadamente 19 mg de N_2 cuando la presión es igual a una atmósfera. Si la presión se duplica, el nitrógeno disuelto se incrementa aproximadamente en la misma proporción. Esto mismo ocurre cuando destapamos una bebida gaseosa, que contiene por lo general CO_2 disuelto. Al destapar la botella o la lata que contiene la bebida, la presión disminuye y el CO_2 disuelto se libera en forma de burbujas.



TE TOCA A TI:
La temperatura y la solubilidad de un gas

Coloca media taza de una bebida gaseosa recién sacada de su botella o lata, en un recipiente para calentar. Ponlo a calentar en la estufa y observa que le ocurre al gas. Con base en tus observaciones contesta las siguientes preguntas:

a) ¿Qué le pasa a la solubilidad de los gases cuando aumenta la temperatura?
b) ¿Cómo afecta la temperatura del agua de mar a la vida acuática?
c) ¿Crees que se puede generalizar el comportamiento de la solubilidad de los gases con respecto a la temperatura?

La figura 7.29 muestra una gráfica de la solubilidad del oxígeno en agua en contacto con el aire. ¿Cuál es el valor de la solubilidad a 273K? ¿Y a 303K? Investiga qué es la llamada contaminación térmica y haz un ensayo en el que expliques cómo puede afectar el calentamiento global de la atmósfera a la vida de los peces, basándote en los datos de la gráfica.

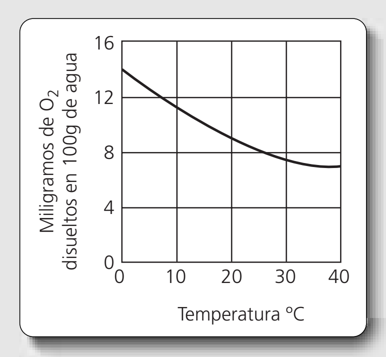


Figura 7.29
Solubilidad del oxígeno en agua.

La ley de Henry

La solubilidad de un gas en un líquido es mayor cuando aumenta la presión del gas. En contraste, la presión no afecta de manera notable la solubilidad de un sólido en un líquido. Al aumentar la cantidad de entidades gaseosas que interactúan con el líquido, aumenta también la solubilidad, como se observa en la figura 7.30.

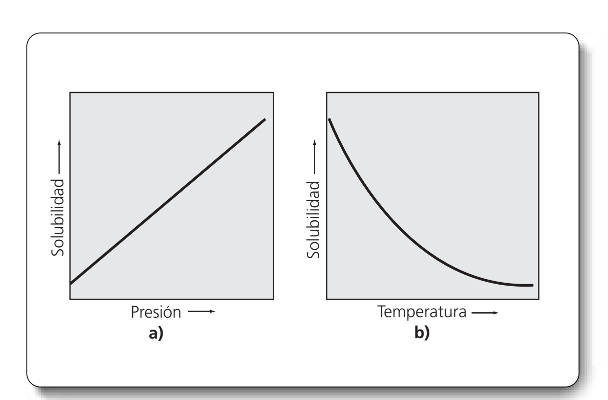
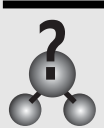


Figura 7.30
La solubilidad de un gas en un líquido, cuando la temperatura es constante, aumenta con la presión.

La relación entre la presión de un gas y su solubilidad en un líquido está dada por la ley de Henry como sigue:

$$s_g = k_H P_g$$

En esta ecuación, s_g es la solubilidad del gas, P_g es la presión del gas que no está disuelto y k_H es la constante de Henry, cuyo valor depende de la identidad del soluto y del disolvente a una cierta temperatura.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

La presión y la solubilidad de un gas

La solubilidad del nitrógeno en agua a 25°C es 6.8 × 10^{-4} mol/L. ¿Cuál es la concentración de nitrógeno disuelto en agua en condiciones atmosféricas (101.325 kPa)? Calcula la constante de Henry para el nitrógeno en estas condiciones.

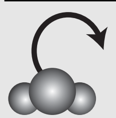
La solubilidad del gas en el líquido es una medida directa de la concentración del gas en el mismo líquido.

Por lo tanto, la concentración del nitrógeno en agua en estas condiciones es 6.8 × 10^{-4} mol/L.

Con estos datos se puede calcular la constante de Henry para el nitrógeno en estas condiciones, de la siguiente forma:

$$s_g = k_H P_g$$

$$k_H = s_g/P_g = (6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L})/ (101.325 \text{ kPa}) = 6.89 \times 10^{-2} \text{ mol/LkPa}$$



TE TOCA A TI:

La presión y la solubilidad de un gas

1. La constante de Henry para el oxígeno en agua a 25°C es 1.7 × 10^{-6} mol/LmmHg. Supón que un río está en equilibrio con el aire normal a presión atmosférica.
   a) Calcula la constante de Henry en mol/LPa.
   b) Calcula la concentración de O_2 en la disolución, sabiendo que la presión del oxígeno del aire es 160 mmHg.
   c) Expresa la concentración en gramos por litro.

2. a) Calcula la constante de Henry (en mol/L Pa) para el nitrógeno en agua a 25°C. La solubilidad de nitrógeno es 5.3 × 10^{-4} mol/L y la presión del nitrógeno es 0.78 atm.
   b) Compara la solubilidad del nitrógeno a 0.78 atm con la solubilidad a 1 atm y explica porqué disminuye la solubilidad en uno de los casos.



CTS Salud:

Gases en la sangre y piedras en los riñones

Las células del cuerpo humano constantemente utilizan oxígeno y liberan dióxido de carbono. Ambos gases se transportan a través del flujo sanguíneo desde las células hasta los pulmones y desde los pulmones al aire exterior. Estos gases se difunden hacia adentro y hacia fuera de los pulmones a través de las membranas de los alvéolos pulmonares. En la tabla 7.14 se muestran las presiones parciales de los gases que contiene el aire que se inhala, el que se exhala y el que está en los alvéolos.

El oxígeno normalmente tiene una presión parcial igual a 13.33 kPa en los alvéolos. Como la presión parcial de oxígeno en la sangre venosa es de 5.33 kPa, el oxígeno se difunde desde el alvéolo hacia el flujo sanguíneo. La mayoría del oxígeno se combina con la hemoglobina de la sangre, que lo acarrea hacia todos los tejidos del organismo. En los tejidos, la presión parcial de oxígeno es menos de 4 kPa, por lo cual el oxígeno se difunde de la sangre hacia los tejidos.

Tabla 7.14
Presiones parciales de los gases durante la respiración

Gases	Presión parcial (kPa)		
	Aire inspirado	**Aire alveolar**	**Aire espirado**
Nitrógeno, N_2	79.20	76.39	75.86
Oxígeno, O_2	21.35	13.33	15.47
Dióxido de carbono, CO_2	0.04	5.33	3.72
Vapor de agua, H_2O	0.735	6.275	6.275
Total	101.325	101.325	101.325

El CO_2 se produce durante los procesos metabólicos, por lo que en los tejidos su presión parcial es 6.7 kPa o más. El dióxido de carbono se difunde de los tejidos hacia el flujo sanguíneo, y llega hasta los pulmones. En el alvéolo la presión parcial del CO_2 es igual a 5.33 kPa, por lo que el CO_2 fluye de la sangre hacia el alvéolo y ahí es exhalado.

En la tabla 7.15 se presenta la presión parcial de los gases que están en los tejidos y en la sangre oxigenada y desoxigenada.

La presencia de gases en la sangre es un ejemplo de la solubilidad de gases en líquidos.

Otro asunto es la presencia de piedras en los riñones. Los riñones constantemente secretan sustancias que tienen baja solubilidad. Cuando la orina se satura de estas sustancias, éstas cristalizan y se forman piedras en los riñones. Los cálculos renales que se forman en las vías urinarias están compuestos principalmente por hidroxifosfato de calcio ($Ca_5(PO_4)_3OH$).

La ingestión excesiva de sales minerales y la deficiencia de agua disponible para formar la orina favorecen la saturación de la orina con estos minerales y consecuentemente la formación de piedras. Cuando los cálculos renales pasan a través de las vías urinarias, pueden causar fuertes dolores. La solución es ingerir grandes cantidades de agua para evitar la saturación de estas sales en los riñones.

Tabla 7.15
Presión parcial de oxígeno y dióxido de carbono en la sangre y los tejidos.

Gas	Presión parcial (kPa)		
	Sangre oxigenada	**Sangre desoxigenada**	**Tejidos**
O_2	13.33	5.33	4.0 ó menor
CO_2	5.33	6.13	6.7 ó mayor

Figura 7.31
Fórmula de la hemoglobina.

Sólidos

En los sólidos las fuerzas atractivas entre las entidades que los forman son muy fuertes. Las entidades se mantienen fuertemente unidas unas con otras, se arreglan en patrones rígidos sin mucho movimiento y están en posiciones más o menos fijas.

Propiedades de los sólidos

Algunas propiedades generales de los sólidos se listan a continuación:

1. Tienen formas y volúmenes definidos.
2. Son practicamente incompresibles y no fluyen.
3. Se difunden unos en otros a una velocidad mucho menor que los líquidos y los gases
4. Al aumentar la temperatura se convierten en líquidos (fusión) o en gases (sublimación).
5. Algunos sólidos son de apariencia cristalina mientras que otros carecen de regularidad alguna, es decir, son sólidos amorfos.

Cristales

Los sólidos amorfos no poseen una estructura ordenada, mientras que los sólidos cristalinos están ordenados de una forma muy particular. Cuando un sólido se forma rápidamente, los átomos y moléculas que lo forman no tienen tiempo de acomodarse en arreglos cristalinos, y lo que resulta es un sólido amorfo. Los sólidos amorfos son similares a los líquidos por la forma en la que están sus entidades. El vidrio es un ejemplo de un sólido amorfo. Se puede decir que el vidrio es un líquido que se ha congelado; un líquido con enorme viscosidad cuyas moléculas no tuvieron tiempo para ordenarse y construir un cristal. (Ver la figura 7.32).

Los sólidos cristalinos tienen un orden específico. Sus entidades ocupan posiciones fijas. El arreglo de estas entidades en el sólido es tal que las fuerzas atractivas intermoleculares tienen un valor máximo.

La celda unitaria es la unidad estructural básica, que se repite a lo largo de todo el sólido cristalino. La figura 7.33 muestra una celda unitaria y su repetición en un sólido cristalino. Como la celda unitaria se repite a lo largo de todo el cristal, ciertas propiedades de la celda unitaria también serán propiedades del cristal en su conjunto.

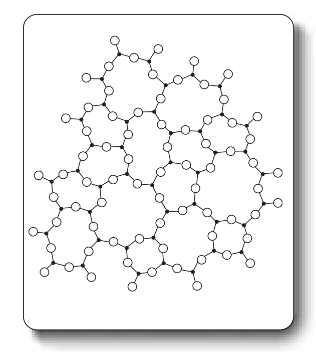


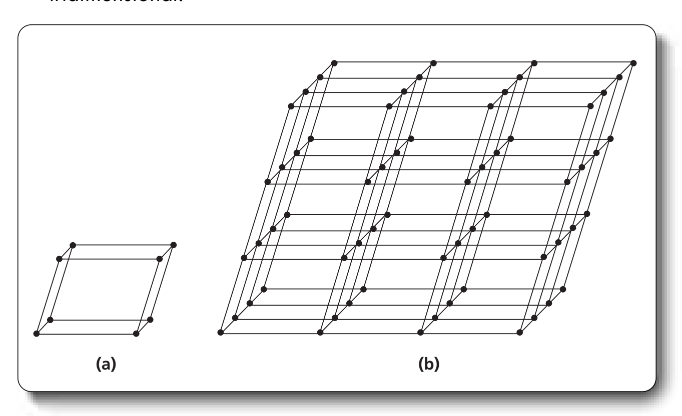
Figura 7.32
Estructura del vidrio.

Diagrama de fases

A menudo resulta importante conocer el estado de agregación en el que estará cierta sustancia bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. La mejor forma de representar la relación de los estados de agregación, la temperatura y la presión es a través de un diagrama de fases.

> Un **diagrama de fases** es un esquema de presión contra temperatura, que muestra para cada valor de temperatura y presión, cuál es el estado de agregación o la fase más estable del material.

Figura 7.33
Una celda unitaria y su repetición en una estructura tridimensional.



El diagrama de fases resume las condiciones a las cuales cierta sustancia existe como sólido, líquido o gas.

La figura 7.34 muestra el diagrama de fases del agua. Se observa que está dividido en tres partes, una para el estado sólido, otra para el líquido y una más para el estado gas. Las líneas que separan cualquier par de secciones indican las condiciones de temperatura y presión a las que esas dos fases están en equilibrio.

La curva entre la fase líquida y la fase gaseosa (curva OD) muestra la variación de la presión de

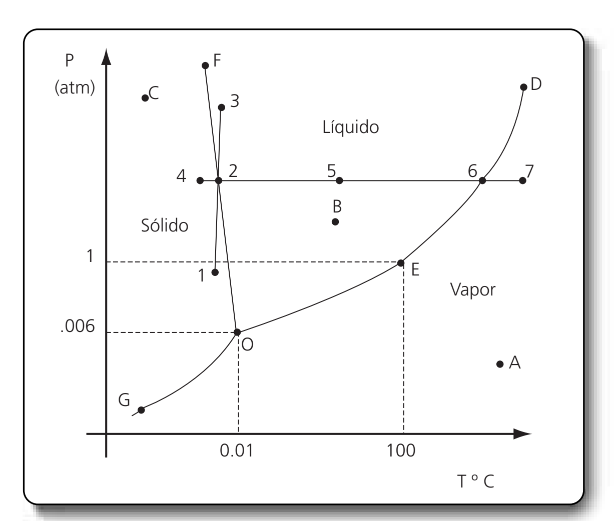


Figura 7.34
Diagrama de fases del agua.

vapor con la temperatura, o lo que es lo mismo, las temperaturas a las que hierve, bajo diferentes presiones. Esta curva tiene un último punto, conocido como **punto crítico**, que corresponde a la temperatura más alta a la que el gas se puede licuar al aplicar presión.

La línea OF marca el equilibrio de la congelación. Conforme aumenta la presión, la temperatura de congelación disminuye. Esta es una característica que el agua no comparte con otras sustancias líquidas.

La línea OG señala los equilibrios de sublimación del agua. En el diagrama se observa que por debajo de 0.608 kPa nunca es posible tener agua líquida. A esas presiones el agua sublima.

El punto en el que las tres curvas se juntan se llama **punto triple** (punto O del diagrama). Este punto representa las condiciones a las que las tres fases están en equilibrio. Bajo ninguna otra condición, las tres fases estarán en equilibrio.

El punto A de la figura indica una situación de alta temperatura y baja presión. Bajo esas condiciones el agua se encuentra en fase vapor, como lo indica la misma figura. En el punto B la presión y la temperatura tienen valores intermedios, y el agua es líquida. A presiones altas y bajas temperaturas se presenta el hielo, como lo muestra el punto C.

En la figura 7.35 se muestra el diagrama de fases del dióxido de carbono. Se notan diferencias importantes con respecto al diagrama de fases del agua. La primera es que la pendiente de la recta que separa la fase sólida y la líquida es positiva, mientras que para el agua la pendiente es negativa. Esta pendiente tiene que ver con las densidades de las fases sólida y líquida. En el agua la densidad del sólido es menor que la del líquido.

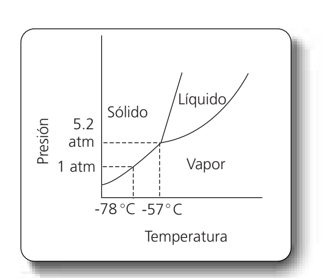
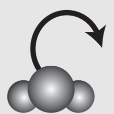


Figura 7.35
Diagrama de fases del dióxido de carbono.

Como se observa en el diagrama, la fase líquida del dióxido de carbono se encuentra por encima de la presión atmosférica. De hecho, el dióxido de carbono es líquido cuando la presión es mayor o igual a 526.89 kPa. Por debajo de esa presión, no importa el valor de la temperatura, el dióxido de carbono no estará en fase líquida. Eso significa que el dióxido de carbono no se funde a la presión de una atmósfera (101.325 kPa).

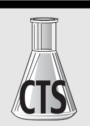
Si se mantiene la presión constante e igual a 1 atm y el dióxido de carbono se calienta, se obtiene la sublimación. Pasa del estado sólido al estado gaseoso. El dióxido de carbono se conoce como hielo seco porque tiene la apariencia del hielo pero no se funde en condiciones atmosféricas. Esta propiedad se aprovecha para utilizarlo como refrigerante.



TE TOCA A TI:
Patinaje sobre hielo

Los cambios de presión alteran ligeramente los puntos de fusión. Para la mayoría de las sustancias al aumentar la presión se eleva también la temperatura de fusión. Sin embargo el agua es una excepción. En el diagrama de fases del agua observa que si se mantiene constante T y se sigue la trayectoria 1-2-3, el hielo puede fundirse con sólo aplicar presión. Es por esta peculiaridad que se favorece el patinaje sobre hielo. La cuchilla del patín tiene un área pequeña que soporta todo el peso del patinador. Por lo tanto, la presión sobre la cuchilla es grande y el hielo se funde, lo que permite un mejor deslizamiento del patín sobre la superficie congelada.

Con base en esta información, utiliza los diagramas de fases del agua y del dióxido de carbono para explicar porqué no se puede patinar sobre hielo seco.



CTS Ambiental: La litosfera

La hidrosfera se refiera a los ríos y los mares. La atmósfera a los gases que nos rodean. La litosfera es, digamos, la parte sólida de la Tierra. La litosfera es la corteza, no es todo el planeta. Después de la corteza están el manto y el núcleo. Si la Tierra fuera una fruta, la litosfera sería solamente la cáscara de la fruta. Tiene un grosor promedio de 6400 km.

En la litosfera se encuentran todos los recursos naturales que utilizamos para construir desde un cohete hasta un zapato. Ahí se encuentran el petróleo, el carbono y el gas natural. Además hay silicatos y metales, entre los que se incluyen el aluminio, el sodio, el hierro, el calcio, el magnesio y el potasio.

Los recursos naturales no se encuentran uniformemente distribuidos en toda la corteza terrestre. No hay ninguna relación aparente entre la abundancia de recursos naturales y el territorio o la ubicación. Muchos países tienen excesos de algún recurso natural, mientras que son pobres en otros países. Esta distribución desigual de la riqueza natural ha ocasionado guerras pavorosas a lo largo de la historia de la humanidad.

Los principales elementos que conforman la litosfera son el oxígeno, el azufre, el aluminio, el hierro, el calcio, el sodio, el potasio y el magnesio. De aquí que los compuestos más comúnes están formados en primer lugar por el oxígeno, como los óxidos. También se encuentran los silicatos y los aluminosilicatos, que incorporan a su constitución silicio y aluminio.

Una clasificación útil de los elementos que forman la litosfera se basa en la forma más común en la que se encuentran los elementos en la Tierra. Con esta idea, los elementos se clasifican como:

a) *elementos siderófilos*, los que se encuentran en forma metálica como el oro, el platino y la plata
b) *elementos calcófilos*, los que se encuentran en forma de sulfuros, como el hierro, el cobre, el plomo y el mercurio;
c) *elementos litófilos,* los que se encuentran en forma de silicatos como el aluminio, el calcio y el magnesio.

Los recursos naturales que posee la litosfera se agotan. Esto no quiere decir que los elementos que la forman desaparezcan. Nada desaparece. Simplemente, al ser extraídos de las minas donde estaban concentrados, se han repartido por toda la Tierra y se encuentran en lugares donde su extracción es difícil y poco rentable por ahora. Los elementos están presentes, esparcidos y combinados con otros materiales en las enormes montañas de basura que genera la humanidad, de donde es difícil recuperarlos. De aquí surge la importancia del reciclado, con el cual se recuperan los materiales inservibles para hacerlos otra vez utilizables.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Disoluciones, coloides y suspensiones

1. El peltre es una aleación que contiene 85% de Sn, 7.3% de Cu, 6% de Bi y 1.7% de Sb. Explica, ¿cómo es que se puede considerar el peltre una disolución? ¿Cuál sería el disolvente y cuál el soluto en este caso?
2. Investiga de qué está formado el latón y determina cuál es el disolvente y cuál es el soluto.
3. Escribe y explica las diferencias entre una disolución, un coloide y una suspensión.
4. Describe qué sucede cuando un sólido iónico se disuelve en el agua. Haz un dibujo que incluya al menos tres iones positivos, tres iones negativos y una docena de moléculas de agua cercanas a los iones.
5. Explica porqué algunos líquidos son miscibles entre sí mientras que otros son inmiscibles. Utilizando sólo tres líquidos, da un ejemplo de par miscible y otro de par inmiscible.
6. Se preparó una disolución saturada de NH_4Cl añadiéndolo a una cierta cantidad de agua hasta no poder disolver más NH_4Cl. La mezcla se sentía muy fría y tenía una capa de NH_4Cl no disuelto en el fondo. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura ambiente ya no había NH_4Cl sólido presente. Explica qué sucedió. ¿La disolución seguía siendo saturada?

Unidades de concentración

7. Define y escribe las unidades de concentración. Lista las ventajas y las desventajas de cada una de ellas.

8. Escribe un diagrama de flujo con los pasos que se requieren para obtener las distintas unidades de concentración (molaridad, molalidad, porciento en masa y porciento en volumen).

9. Calcula el porciento en masa del soluto en cada una de las siguientes disoluciones: a) 3.50 g de KBr en 152 g de agua; b) 6.25 g de HCl en 73 g de disolución; c) 30 g de benceno en 100 g de tolueno; d) 7.1 g de NaCl y 6.8 g de KCl en 750 g de agua.

10. Calcula la cantidad de cloruro de cobre ($CuCl_2$) que tienes que agregarle a 250 g de agua para obtener una disolución cuya concentración sea 1.5 % en masa.

11. Calcula la cantidad de benceno que tienes que agregarle a 5.00 g de tolueno para obtener una disolución cuya concentración sea 16 % en masa.

12. Calcula el porcentaje en volumen de una disolución preparada disolviendo 200 mL de bromo (Br_2) en tetracloruro de carbono hasta tener 450 mL de disolución.

13. Calcula la cantidad de ácido acético que hay en 25 mL de vinagre.

14. ¿Cuántos mililitros de alcohol hay en una copa de vino de 25 mL, si la etiqueta del producto indica que tiene 12°GL? ¿Cuántos mililitros de alcohol hay en la misma cantidad de vodka (40°GL)?

15. Calcula la cantidad de agua que tienes que agregarle a 26 mL de etanol para obtener una disolución cuya concentración sea 1.5% en volumen.

16. La tintura de yodo que se utiliza como desinfectante es una mezcla de 0.1 g de I_2 y 10.0 mL de etanol. Calcula la concentración de esta disolución en porciento en masa, molaridad y molalidad. La densidad del etanol es 0.798 g/ml.

17. Calcula la molaridad de las siguientes disoluciones: a) 15.3 g de urea [$(NH_2)_2CO$)] en 530 mL de agua; b) 3.5 g de propanol (C_3H_8O) en 735 g de agua; c) 2 moles de cloruro de magnesio ($MgCl_2$) en 3500 g de agua; d) 0.01 moles de sucrosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 250 mL de agua.

18. Calcula la molalidad de: a) una disolución acuosa de KCl cuya concentración es 55.3 % en masa; b) una disolución acuosa 2.5 M de NaCl cuya densidad es 1.08 g/mL; c) una disolución de tolueno (C_7H_8) en benceno (C_6H_6), cuya concentración es 3% en masa; d) una disolución acuosa 1.2 M de azúcar cuya densidad es 1.12 g/mL.

19. Demuestra que cuando la densidad de una disolución es la misma que la densidad del disolvente puro, la molaridad es igual a la molalidad.

20. El ácido sulfúrico concentrado tiene una densidad igual a 1.83 g/mL y contiene 98% en masa de H_2SO_4. Calcula el porciento en masa, el porciento en volumen, la molaridad y la molalidad de 10 mL de ácido sulfúrico concentrado.

21. Calcula la molaridad y la molalidad de una disolución 30% en masa de NH_3 en agua. (La densidad de la disolución es 0.982 g/mL).

22. La densidad de una disolución de etanol (C_2H_6O) que contiene 10 g de etanol en 90 g de agua es 0.984 g/mL. a) Calcula la molaridad y la molalidad de la disolución.; b) ¿qué volumen de la disolución contendrá 0.2 moles de etanol?

23. Los *grados proof* son otra forma de expresar el contenido de etanol en las bebidas alcohólicas. Se definen como el doble del porciento en volumen de etanol presente. a) Calcula el porciento en volumen de etanol en una bebida de 75 *grados proof*; b) calcula los gramos de etanol presentes en 500 mL de esta bebida; c) calcula la concentración en molalidad y en molaridad de esta bebida.

24. A partir de una disolución 1.5 M de HCl, explica cómo se pueden preparar 250 mililitros de una disolución 0.4 M.

25. A partir de una disolución 3 M, explica cómo se pueden preparar 305 mililitros de una disolución 0.001 M y 250 mililitros de una disolución 0.03 M.

26. Se tiene una muestra de 12.5 L de una disolución cuya concentración es 5.5 M. La muestra se divide en 5 porciones, una de 3 L, la segunda de 2.750 L, la tercera de 250 mL, la cuarta de 6 L y la quinta de 500 mL. Calcula el número de moles de soluto que hay en cada porción.

27. Se tienen 2.5 L de una disolución cuya concentración es 0.25 M. La disolución se divide en 3 porciones que contienen 0.4, 0.2 y 0.025 moles respectivamente. Cacula la cantidad de mililitros de cada porción.

28. Calcula la molalidad y la densidad del ácido sulfúrico concentrado (98 porciento en masa, 18M) y del ácido nítrico concentrado (70 porciento en masa, 15.9 M) que se venden comercialmente.

Estequiometría de reacciones en disolución

29. Se mezclan 1.5 mL de una disolución 3M de NaOH, con 2.5 mL de una disolución 2M de HCl. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

Determina cuántos gramos de cloruro de sodio (NaCl) se producen, y en caso necesario, indica la cantidad de reactivo en exceso que queda sin reaccionar.

30. Una estudiante añadió una disolución de Na_2SO_4 a 100 mL de una disolución de $BaCl_2$ hasta que la precipitación de $BaSO_4$ fue completa. Ella filtró, secó y pesó el precipitado, obteniendo una masa de 6.815 g. ¿Cuál era la concentración de $BaCl_2$ en la disolución original?

31. Se requirieron 23.6 mL de H_2SO_4 2 M para titular 25.0 mL de una disolución de KOH. ¿Cuál era la concentración del álcali?

Estados de agregación

32. Dibuja de memoria el diagrama de fases del agua. En este diagrama dibuja trayectorias horizontales (a presión constante) o bien verticales (a temperatura constante), o sea líneas con flechas que indiquen una dirección, para los siguientes cambios de estado:

a) Sublimación
b) Condensación de vapor a líquido
c) Fusión
d) Vaporización

33. En el punto crítico del dióxido de carbono (P=73 atm, T=31°C) la densidad dista mucho de ser la de un gas ideal. Demuestra lo anterior calculando la densidad de un gas ideal, en g/cm^3, a las condiciones del punto crítico y comparándola con el valor experimental, que se obtiene del hecho de que un mol en su punto crítico ocupa 94 cm^3.

Gases

34. Las presiones de los gases se pueden expresar en un buen número de unidades. Efectúa las siguientes conversiones:

a) 720 mmHg a atm
b) 1.26 atm a mmHg
c) 740 mmHg a kPa
d) 700 kPa a atm

35. ¿Qué número de moles de CO hay en 1.0 L de aire a TPE que contiene 950 g de CO?

36. Una muestra de un gas ideal tiene una presión de 100 kPa en un matraz de 125 mL. Si la muestra se transfiere a un matraz de 200 mL ¿a qué presión estará? Supón que la temperatura no cambia.

37. Una muestra de gas ideal tuvo una presión de 62 mmHg en un matraz de 100 mL. Esta muestra se transfirió a otro matraz donde su presión es de 29 mmHg. ¿Qué volumen tiene el nuevo matraz? (La temperatura no cambia).

38. Un globo se infla con helio hasta un volumen de 4.5 L a 23°C. Si se saca el globo a la calle en un día frío (a –10°C) ¿qué volumen tendrá?

39. Una muestra de gas tiene un volumen de 2.5 L a 670 mmHg y 80°C. Si la presión se mantiene constante pero la temperatura se reduce hasta que el gas ocupa 1.25 L. Determina la nueva temperatura en grados Celsius.

40. ¿Qué presión ejercen 1.55 g de gas Xe a 20°C en un matraz de 560 mL?

41. Una muestra de 1.00 g de agua se vaporiza totalmente dentro de un recipiente de 10 L. ¿Qué presión ejerce el vapor de agua a una temperatura de 150 °C?

42. Una muestra de SiH_4 gaseoso que pesa 4.25 g se coloca en un recipiente de 580 mL. La presión resultante es de 1.2 atm. Determina la temperatura en grados Celsius.

43. ¿Cuál de las siguientes muestras contiene más moléculas y cuál contiene menos?

a) 1.0 L de H_2 a TPE.
b) 1.0 L de N_2 a TPE.
c) 1.0 L de H_2 a 27°C y 760 mmHg.
d) 1.0 L de CO_2 a 0°C y 800 mmHg.

44. La levadura que hace “subir” la masa para pan convierte azúcar (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) en dióxido de carbono. Una receta para hacer dos hogazas de pan francés requiere de un paquete de

levadura y 1/4 de cucharadita (unos 2.4 g) de azúcar. ¿Qué volumen de CO_2 a TPE se produce por la conversión total de esa cantidad de sacarosa en CO_2 por la levadura. Compara este volumen con el volumen normal de dos hogazas de pan francés.

45. Se puede preparar agua combinando O_2 y H_2 gaseosos. Si inicias con 1.5 L de $H_2(g)$ a 100 kPa y 23°C, ¿qué volumen en L de O_2 necesitarás para que la reacción sea total? (Supón que el O_2 también se mide a 100 kPa y 23°C).

46. El silano gaseoso, SiH_4, se enciende espontáneamente en el aire según la ecuación

$$SiH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow SiO_2\,(s) + 2\,H_2O\,(g)$$

Si 5.2 L de silano se tratan con oxígeno ¿qué volumen de O_2 se requiere para que la reacción sea total? ¿Qué volumen de vapor de agua se produce? Suponga que todos los gases se miden a la misma temperatura y presión.

47. El argón es un gas inerte que se utiliza en los focos eléctricos. Un cierto foco eléctrico contiene argón a una presión de 1.2 atm a 18ºC. El foco se calienta hasta una temperatura de 85ºC. ¿Cuál es la presión final del foco?

48. Los botes que contienen aerosoles son peligrosos porque pueden explotar si se calientan. Un bote de fijador en aerosol para el cabello tiene una presión de 4 atm a 27ºC. El bote se calienta hasta que la temperatura interna alcanza los 402 ºC. Se sabe que el bote resiste una presión interna hasta de 8 atm. ¿Crees que el bote explote a 402ºC? ¿Cuál será la temperatura límite a la cual se puede calentar el bote sin que explote?

49. Una muestra de oxígeno gaseoso originalmente a 1 atm y 25 ºC se enfría hasta alcanzar una temperatura de -60 ºC. Calcula la presión final en atmósferas, suponiendo que el volumen permanece constante.

50. El nitruro de sodio (NaN_3) es el compuesto que se utiliza en algunas de las bolsas de seguridad de los automóviles. El impacto o la colisión provoca la descomposición del NaN_3 de acuerdo a la siguiente ecuación química

$$2NaN_3(s) \rightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

El nitrógeno que se produce infla rápidamente la bolsa entre el conductor y volante. Calcula el volumen de nitrógeno que se produce por la descomposición de 60 g de NaN_3 a 25ºC y 830 mmHg.

51. El metabolismo de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación química

$$C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Calcula el volumen de CO_2 que se produce con el metabolismo de 7.5 g de glucosa, a 25ºC y 740 mmHg. En estas mismas condiciones, ¿cuánto oxígeno se requiere para que reaccione toda la glucosa?

52. El hidróxido de litio en disolución se utiliza para purificar el aire en la cabina de los aviones y submarinos, ya que absorbe dióxido de carbono de acuerdo a la siguiente ecuación

$$2LiOH(ac) + CO_2(g) \rightarrow Li_2CO_3(ac) + H_2O(l)$$

En una cabina cuyo volumen es 2.4×10^5 L, la presión de dióxido de carbono es igual 6.004 mmHg a 300 K. Se introduce una disolución de hidróxido de litio en la cabina. Si se quiere que la presión de CO_2 se reduzca a 1.5×10^{-4} atm ¿Cuántos gramos de LiOH se necesitan y cuántos gramos de Li_2CO_3 se forman?

53. Los buzos utilizan tanques que contienen una mezcla de gases. Uno de ellos es el oxígeno cuya presión parcial no puede exceder de 0.2 atm. Revisa la sección CTS SALUD: Los gases y el buceo. ¿En cuánto se tiene que reducir el volumen de oxígeno que entra a los pulmones del buzo cuando éste se encuentra a 20 metros de profundidad, para mantener la presión externa igual que la interna, y la presión parcial de oxígeno igual a 0.2 atm?

54. En la siguiente tabla se presenta la concentración del oxígeno (en g/L) a varias temperaturas y presión atmosférica (1 atm). Calcula la constante de Henry en cada caso, en M/Pa.

Temperatura (°C)	0	10	20	30	40
Concentración (g/L)	0.0141	0.0109	0.0092	0.0077	0.0065

Líquidos

55. Sabiendo que la solubilidad del ácido oxálico a 25°C es de 1 g por 7 g de agua, indica cómo prepararías 1 L de disolución saturada de ácido oxálico.

56. ¿Qué diferencia existe entre solubilidad y miscibilidad?

57. El mercurio tiene una densidad de 13.56 g/cm^3. Se construyó un barómetro utilizando un aceite con una densidad de 0.75 g/cm^3. Si la presión atmosférica es de 1.0 atm, ¿qué altura en metros tendrá la columna de aceite en el barómetro?

BIBLIOGRAFÍA

I. Nechaev y G.W. Jenkins. *The Chemical Elements.* Tarquin Publication, Burlington Press, Cambridge, 1997.

J.A. Chamizo, A. Garritz. *Química Terrestre.* FCE, Colección "La Ciencia desde México" México, 1991.

A. Romo. *Química, Universo, Tierra y Vida.* FCE, Colección "La Ciencia desde México", México, 1988.

Luis Felipe del Castillo. *El fenómeno mágico de la ósmosis.* FCE, Colección "La Ciencia desde México" 1991.

J.W. Moore, J.C. Kotz, C.L. Stanitski, M.D. Joesten y J.L. Wood, *El mundo de la química. Conceptos y aplicaciones*, Pearson Educación, México, 2000, capítulos 14 y 15.

R. Chang. *Chemistry.* Sexta Edición, McGraw-Hill, Estados Unidos de Norteamérica, 1998.

J. Ingram. *The Science of Everyday Life.* Penguin Books, Canadá 1989.



CAPÍTULO 8

Energía, termoquímica y espontaneidad

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO:

Encender una fogata, ¿reacción espontánea?

... y así estaba, frotaba una piedra contra otra cuando apareció una chispa y de ahí, ¡EL FUEGO!... En la historia de la humanidad nos dicen que, de alguna manera, los seres de las cavernas frotaban ociosamente dos palitos, o un palito y una piedra, o dos piedras, o quién sabe, pero de repente, ¡¡¡cataplum!!! apareció el fuego. Las evidencias prueban que así fueron las cosas. ¿Querrá eso decir que el fuego se produce de manera espontánea? ¿Por qué es necesario frotar una piedra contra otra, o por qué en la vida moderna es necesario contar con un cerillo o un encendedor? En el incendio de los bosques, ¿cómo se produce el fuego?

En este mundo ¿habrá algo que marque el rumbo natural? ¿Será cierto que las cosas ocurren en una dirección privilegiada? Los objetos caen. Los seres vivos nacen, crecen, a veces se reproducen, seguro envejecen e indudablemente mueren. Nunca nace un ser vivo ya viejo para terminar como un recién nacido. El azúcar, si la calentamos, se convierte en caramelo y después en carbón. Nunca veremos que el carbón se vuelve caramelo y después azúcar. De una semilla nace una planta que crece. La idea inversa, que la planta se encoja hasta volver a convertirse en una semilla, es impensable. Cuando una persona se tira un clavado a una alberca nos parece natural. Al verlo en una película en retroceso nos parece gracioso por lo absurdo. Entonces, ¿qué es lo que marca el rumbo natural? (Ver figura 8.1).



Figura 8.1
¿Por qué no existe el elixir de la eterna juventud?

Si todo tiene una dirección privilegiada, ¿qué ocurre con las reacciones químicas? ¿también se llevan a cabo sólo en una dirección? Analiza la siguiente,



$$12C + 11H_2O \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \text{ (azúcar)}$$

Si lees con cuidado, lo que la ecuación dice es que tomas carbono, lo pones en agua y obtienes azúcar. No parece real. Eso no ocurre de manera espontánea. ¿Qué le falta a las ecuaciones químicas para que de verdad describan situaciones reales? ¿Podremos de alguna manera predecir el rumbo? Si esto es así, ¿podremos cambiarlo? ¿Será ésta una forma de encontrar el elixir de la eterna juventud, ése que buscaron sin éxito los alquimistas?

ENERGÍA

La energía es una propiedad de los sistemas físicos y químicos, al igual que la masa. En general, la energía es una propiedad abstracta, porque no la podemos tocar, ni pesar, ni ver como tal. Al contrario de la materia que se reconoce, se observa, mide y pesa, a la energía la conocemos y reconocemos por sus efectos. Para definirla lo hacemos de una manera operacional. Se comienza con las formas más simples de energía, como la *cinética* ($= 1/2\ mv^2$) o la *potencial gravitacional* ($= mgh$). Conforme éstas se transforman en otras formas de energía, se proponen nuevas definiciones. Al final, tenemos una multitud de formas energéticas y decimos que la energía es cualesquiera de ellas.

Por ejemplo, cuando tenemos un auto de juguete que se acciona con una liga, hemos descubierto una nueva forma de energía, que podemos llamar *elástica*, que se transforma en energía cinética en cuanto se desenreda la liga. Si el auto de juguete funciona con una pila y un motor eléctrico, hemos descubierto dos nuevas formas de energía: la energía *eléctrica* que hace funcionar el motor y se transforma posteriormente en energía cinética, y la energía de la pila, que podríamos llamar energía *química*, que se transforma en energía eléctrica y posteriormente en energía cinética. (Ver figura 8.2).



Figura 8.2
La energía solar y la energía eléctrica son dos manifestaciones distintas de la energía. La energía solar se puede transformar en energía eléctrica.

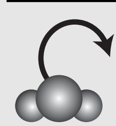
Además de ser una propiedad difícil de definir, la energía se manifiesta de muchas formas y cambia constantemente de apariencia, porque todas las formas de energía se pueden convertir unas en otras. La energía solar se convierte en energía eléctrica a través de los paneles solares que se construyen para ese propósito. Cuando hacemos ejercicio, la energía química almacenada en el cuerpo se convierte en energía cinética. Cuando el agua cae por una cascada, la energía potencial se convierte en energía cinética. Como éstos existen múltiples ejemplos.

Lo que es importante recordar es que, a pesar de que la energía puede tomar diferentes formas que son convertibles unas en otras, los científicos han concluido que la energía se conserva. Un cuerpo puede adquirir energía, pero siempre a cambio de que él mismo u otro ente del Universo la pierda. Al igual que la materia, la energía se conserva.



Figura 8.3
El acróbata tiene energía potencial cuando está sobre el columpio, que se convierte en energía cinética conforme cae.

La **energía se conserva.** Es decir, no se puede crear ni destruir, sólo transformar. De esta forma, la energía total que había, hay y habrá en el universo es constante.



TE TOCA A TI:
Conservación y transformaciones de la energía

Observa el dibujo de la figura 8.4. Establece en cada paso los tipos de energía que se tienen, y determina quién gana y quien pierde la energía en cada caso.

Si la energía se conserva, explica ¿a qué nos referimos con el término *crisis energética?*

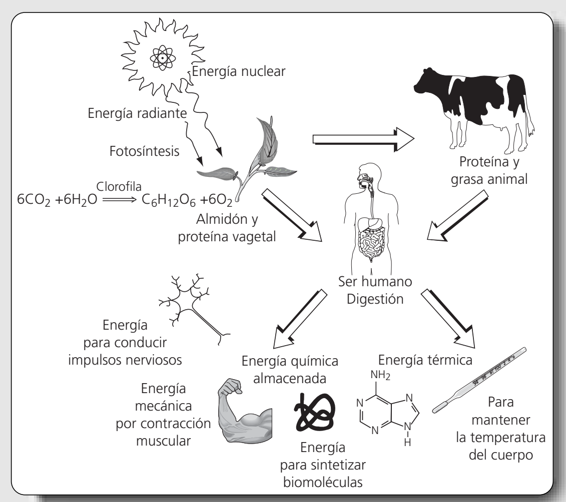


Figura 8.4
Transformaciones de energía en el cuerpo humano.

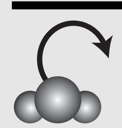
Temperatura

La cantidad que nos indica qué tan frío o qué tan caliente está un objeto en comparación con una referencia, es la **temperatura**.

La temperatura no depende de la cantidad de materia, por lo que es una propiedad intensiva. Se puede tener un litro de agua a 100°C, y cualquier muestra de 25 mL de esa misma agua también estará a la misma temperatura.

Los termómetros son instrumentos inventados para medir la temperatura. Son sistemas que tienen alguna propiedad que varía con la temperatura, por ejemplo, la expansión y contracción de los materiales. Los termómetros de mercurio contienen este material en tubos capilares. Cuando la temperatura aumenta, el mercurio se dilata, es decir, ocupa más volumen. Si la temperatura es menor, el mercurio se contrae.

La temperatura se mide en grados. Una de las escalas utilizadas es la Celsius o centígrada. En esta escala, el cero corresponde a la temperatura de fusión del hielo y el 100 a la temperatura de ebullición del agua.



TE TOCA A TI:
La temperatura

Tres escalas de temperatura son la centígrada, la Fahrenheit y la absoluta. Investiga los orígenes de cada escala. Recuerda la forma en que se convierte de una escala a la otra. Investiga qué significa el cero absoluto de temperatura. [Te servirá recordar que en el capítulo 7 realizaste un *DESCÚBRELO TÚ: La ley de Charles y el cero absoluto*].

Calor y trabajo

De acuerdo con la ley de la conservación de la energía, la única forma en que un ente del universo puede ganar energía es cuando otra parte del Universo la ha perdido.

Para el estudio de la naturaleza es conveniente dividir al Universo en dos pedazos: el **sistema** y los **alrededores** (ver figura 8.5). El sistema es la parte del Universo que nos interesa estudiar. Los alrededores son el resto del mismo, todo lo que no es el sistema. El sistema más los alrededores conforman lo que conocemos como el Universo.

Figura 8.5
El Universo es la suma del sistema más los alrededores.

Desde el punto de vista de los intercambios entre el sistema y sus alrededores, existen tres tipos de sistemas: el abierto, el cerrado y el aislado. Un **sistema abierto** puede intercambiar materia y energía con los alrededores. Un **sistema cerrado** sólo puede intercambiar energía con los alrededores, y un **sistema aislado** no intercambia ni energía ni materia con los alrededores.(Ver figura 8.6).

Con estas definiciones, podemos enunciar la **ley de la conservación de la energía** diciendo que la energía que gana un sistema es la misma que han perdido los alrededores. Si el sistema pierde energía es porque los alrededores la ganan. De esta forma, la energía del Universo es siempre constante.

La ganancia o pérdida de energía en un sistema tiene principalmente tres efectos: puede cambiar de estado de agregación, puede cambiar su temperatura o puede ser que haya un desplazamiento del sistema como un todo. Los efectos pueden ocurrir al mismo tiempo o de manera aislada. Veamos cómo.

Definamos al sistema como un litro de agua que está en un recipiente abierto. Si le transferimos energía, el agua comenzará a calentarse, su temperatura aumentará y llegará el momento en que el agua se empezará a evaporar. Seguimos suministrando energía hasta que alcance la temperatura de ebullición, momento en el cual, el agua comenzará a hervir. Mantendrá esa temperatura constante mientras esté en ebullición, sin importar la energía que se le siga dando al sistema.



Figura 8.6
Tres sistemas, el abierto, el aislado y el cerrado.

Toda la energía se traduce en hacer que el agua hierva. En este ejemplo hemos pasado de una situación en la que el efecto de añadir energía es, primero, el de aumentar la temperatura hasta que el sistema llega a una temperatura tal que la energía ganada sólo se refleja en un cambio de estado de agregación del agua.

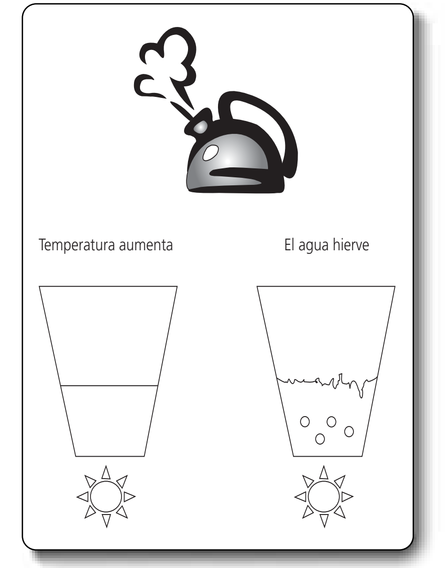


Figura 8.7
El litro de agua se calienta y después hierve. Ejemplo de dos efectos de transferirle energía al sistema.

Pongamos ahora un sistema que consiste en un gas dentro de un recipiente que tiene paredes movibles, por ejemplo, un pistón. Si le damos energía al sistema, por ejemplo lo calentamos, la

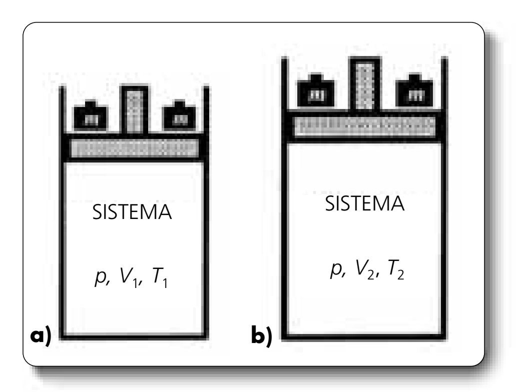


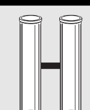
Figura 8.8
a) ESTADO INICIAL (antes del calentamiento)
b) ESTADO FINAL (después del calentamiento)

temperatura aumenta y el gas se expande. El volumen del gas aumentará y desplazará al pistón. En este caso, el efecto de transferir energía es el aumento de la temperatura y el desplazamiento del pistón.

La transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores sólo puede ocurrir de dos formas distintas: en forma de calor o en forma de trabajo. El calor y el trabajo son formas de transferencia de energía.

El **calor** y el **trabajo** son formas de transferencia de energía. No pertenecen al sistema, sólo se manifiestan durante algún proceso.

Las unidades del calor y el trabajo son de energía. De acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades, la energía se mide en joules.



HERRAMIENTA:
Unidades de energía

La energía se puede cuantificar y se pueden utilizar muchas unidades para hacerlo. De acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades, la energía se mide en joules o julios[1] (en honor a James Prescott Joule). Un joule, J, se define como la energía necesaria para levantar un cuerpo de 1 kilogramo una altura de 10.2 cm al nivel del mar.

Se tienen las siguientes equivalencias para el joule:

$1\ \text{J} = 1\ \text{kgm}^2/\text{s}^2$ $\qquad$ $1\ \text{cal} = 4.184\ \text{J}$

$1\ \text{kJ} = 1 \times 10^3\ \text{J}$ $\qquad$ $1\text{MJ} = 1 \times 10^6\ \text{J}$

$$1\ \text{L atm} = 101.325\ \text{J} = (1 \times 10^{-3}\text{m}^3)\ (1.01325 \times 10^5\ \text{Newton m}^{-2})$$

Trabajo

El trabajo es una forma de transferencia de energía, en la que se utiliza una fuerza para desplazar a un objeto en la dirección de la fuerza aplicada. La fuerza que mejor se visualiza es la de empujar. Supongamos que empujamos un objeto con una fuerza F, que hace que el objeto se mueva una cierta distancia "d" en la dirección de la fuerza aplicada. El trabajo, w, es

$$w = F \times d$$

y el objeto cada vez se moverá a mayor velocidad. Si el objeto está en movimiento y queremos detenerlo, entonces la fuerza va en sentido contrario al desplazamiento y para representarlo le ponemos un signo negativo,

$$w = -F \times d$$

y el objeto cada vez irá a menor velocidad. La transferencia de energía en estos casos se refleja en un cambio en la energía cinética del sistema.

[1] El Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española nos pide que castellanicemos las unidades: Julio, en lugar de Joule; Vatio, en lugar de Watt; Voltio, en lugar de Volt; Hercio, en lugar de Hertz. Nosotros no vamos a hacer caso de esta recomendación y hemos conservado las unidades que llevan el apellido de algún científico, tal cual.

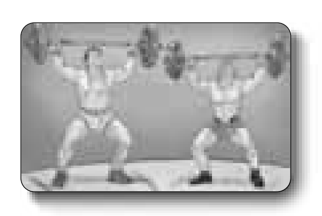
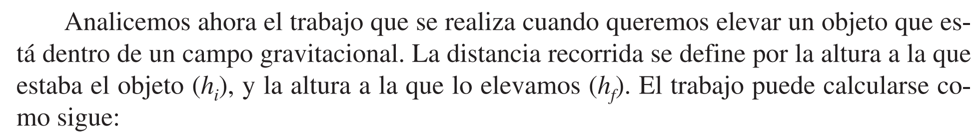


Figura 8.9
Un deportista alto realiza más trabajo que un deportista bajo, aún cuando levantan la misma pesa.



Analicemos ahora el trabajo que se realiza cuando queremos elevar un objeto que está dentro de un campo gravitacional. La distancia recorrida se define por la altura a la que estaba el objeto (h_i), y la altura a la que lo elevamos (h_f). El trabajo puede calcularse como sigue:

$$w = F \times d = F(h_f - h_i) = mg(h_f - h_i) = mg\Delta h$$

En este caso, la fuerza que se tiene que aplicar para realizar el trabajo es igual a la fuerza de gravedad (mg). Como producto de la transferencia de energía en forma de trabajo se obtiene un cambio en la energía potencial, porque ahora el objeto ha cambiado de posición con respecto a la superficie terrestre. La consecuencia de transferir energía en forma de trabajo al elevar un objeto, es que la energía potencial del objeto cambia. (Ver figura 8.9).

Analicemos el ejemplo que vimos anteriormente, un gas dentro de un recipiente que tiene paredes movibles, por ejemplo, un pistón. Si no hacemos algo con el sistema, el pistón no tiene porqué moverse. Está en una situación de equilibrio en la que la fuerza que ejerce el gas externo es igual a la fuerza del gas interno, como se observa en la figura 8. 10.

Decíamos que podemos empujar al pistón. Aplicamos una fuerza sobre el sistema en la dirección del desplazamiento, con lo cual estamos transfiriendo energía en forma de trabajo. Ahora la fuerza externa es mayor que la fuerza del gas interno, y el sistema se comprime. En este caso, la energía que le damos al sistema es en forma de trabajo, porque estamos aplicando una fuerza para desplazar al sistema en la dirección de la fuerza aplicada. (Ver figura 8.11).

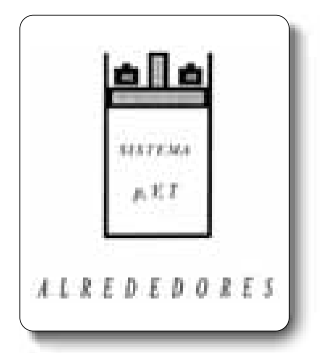


Figura 8.10
El pistón está en equilibrio. La presión que ejercen las dos masas sobre el gas del interior es idéntica a la presión que ejerce hacia fuera el gas del interior del pistón. Por ello la tapa del pistón no se mueve.

Supongamos ahora que el gas se expande y el pistón se esplaza. El movimiento del pistón se realiza a pesar de que hay una fuerza externa producida por el gas que está en el exterior. Si el pistón se mueve en estas circunstancias es porque la fuerza que ejerce el gas que está fuera del pistón es menor que la fuerza del gas interno. El pistón también se desplaza en la dirección de la fuerza aplicada. La energía se transfiere en forma de trabajo desde el sistema hacia los alrededores. En la expansión, el sistema pierde energía y los alrededores la ganan.

El trabajo ilustrado con el pistón se conoce como trabajo presión-volumen. Un ejemplo se muestra en la figura 8.12, donde el volumen del cilindro cambia de un volumen inicial (V_i) a un volumen final (V_f). La expresión que permite calcular el cambio en el volumen para un cilindro es:

$$V_i = Ah_i \qquad V_f = Ah_f$$

$$\Delta V = (V_f - V_i) = Ah_f - Ah_i = A(h_f - h_i)$$

donde A es el área de las "tapas" o caras circulares, y h es la altura.

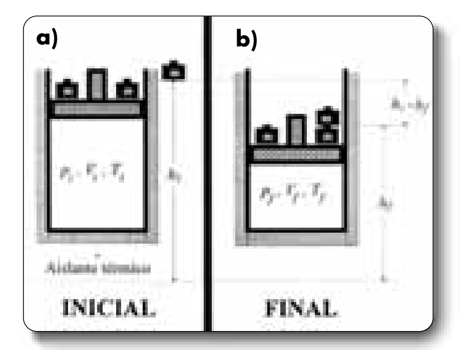


Figura 8.11
a) Cuando se empuja el pistón al añadirle una tercera masa encima, se le transfiere energía al sistema en forma de trabajo, hasta que se alcanza otra posición de equilibrio del pistón, **b)**, con un volumen menor. El pistón recorre una distancia h_i-h_f hacia abajo.

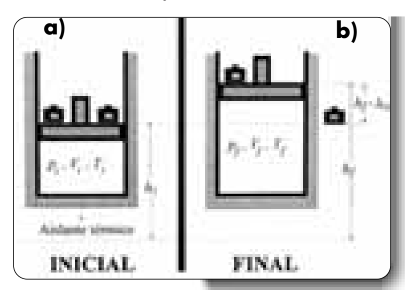


Figura 8.12
a) Cuando se expande el pistón al eliminarle una masa de encima, se transfiere energía del sistema a los alrededores en forma de trabajo, hasta que se alcanza otra posición de equilibrio del pistón, **b)**, con un volumen mayor. El pistón recorre una distancia h_f-h_i hacia arriba.

La transferencia de energía en forma de trabajo se realiza contra una fuerza externa. La fuerza se aplica sobre un área determinada. Como la fuerza dividida por el área es la presión, podemos escribir la expresión:

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{A}$$

$$P_{ext}A = F_{ext}$$

$$w = -P_{ext}A(h_f\text{-}h_j)$$

En esta ecuación, h_f-h_i es la distancia que se ha desplazado el sistema. Tenemos una fuerza aplicada por el peso que tiene la masa, m, hacia abajo, y un desplazamiento en la dirección contraria a la fuerza aplicada, por lo que la fórmula de trabajo es:

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

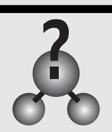
El signo negativo en la ecuación indica que la presión del gas externo se opone a la expansión del gas que está dentro del cilindro. Cuando ocurre una expansión, el volumen final (V_f) es mayor que el volumen inicial (V_i) y ΔV es positivo. Por tanto, en una expansión, el trabajo es negativo. El caso contrario es cuando el gas dentro del cilindro se comprime por acción de una fuerza. El volumen final (V_f) es menor que el volumen inicial (V_i) y ΔV es negativo. Por tanto, en una compresión, el trabajo es positivo.

En resumen, en un pistón, la transferencia de energía ocurre en forma de trabajo cuando hay una compresión del sistema por el efecto de una presión externa, o bien cuando hay una expansión del sistema en contra de una presión externa. El signo del trabajo nos indica hacia donde se transfiere la energía. Si el trabajo es positivo, la energía se transfiere de los alrededores hacia el sistema. Cuando el trabajo es negativo, el sistema le transfiere energía a los alrededores.

> Cuando el trabajo es positivo significa que los alrededores le transfieren energía al sistema en forma de trabajo. Si el trabajo es negativo es porque el sistema le transfiere energía en forma de trabajo a los alrededores.

Es importante notar que el signo del trabajo y su significado obedecen a un acuerdo establecido entre las personas que estudian este tipo de procesos. El convenio que se utiliza en este libro es el mejor aceptado por todos en la actualidad.

Recordemos nuevamente que el trabajo es una forma de transferencia de energía, y por tanto, no se puede decir que el sistema o los alrededores contengan trabajo.



¿CÓMO SE RESUELVE?

Trabajo

Un gas confinado en un cilindro ocupa un volumen de 2 L y ejerce una presión de 1 atm. La presión externa es también de 1 atm. El gas se calienta de tal forma que la presión interna permanece constante, pero el gas se expande hasta ocupar un volumen de 3.5 L. Calcula el trabajo que realiza el gas en Joules.

El proceso es una expansión. El gas se expande de 2 a 3.5 L contra una presión externa de 1 atm.

El trabajo es

$$w = -P_{ext}\Delta V = -1 \text{ atm } (3.5\,L - 2\,L)$$
$$= -1.50 \text{ L atm}$$
$$w = -1.50 \text{ L atm } \frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L atm}} = -152\,J$$

En una expansión el trabajo es negativo, y el sistema le ha transferido energía a los alrededores.



TE TOCA A TI:
Trabajo

El gas del ejemplo anterior se enfría lentamente bajo una presión constante de 1 atm. El volumen cambia de 2.00 L a 1.20 L. Calcula el trabajo realizado en Joules y determina en qué dirección es la transferencia de energía en forma de trabajo.

Calor

El calor es la transferencia de energía entre un sistema y los alrededores debido a que hay una diferencia de temperatura entre ambos. La transferencia de energía en forma de calor ocurre cuando la temperatura del sistema y los alrededores, es distinta. El sentido de la transferencia espontánea de energía en forma de calor es siempre del ente que está a mayor temperatura hacia aquel que tiene menor temperatura. La transferencia de energía en forma de calor ocurre hasta que ambos entes alcanzan la misma temperatura de equilibrio. Se dice entonces que se alcanza el equilibrio térmico. (Ver figura 8.13).

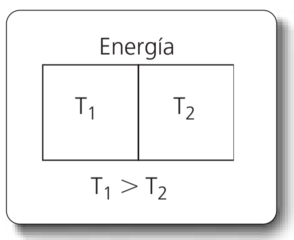


Figura 8.13
El calor es la transferencia de energía de un objeto a mayor temperatura hacia uno de menor temperatura.

Tabla 8.1
Acuerdo sobre el significado del signo del calor.

$q > 0$	La energía en forma de calor se transfiere de los alrededores hacia el sistema
$q < 0$	La energía en forma de calor se transfiere del sistema hacia los alrededores

El signo del calor se define bajo el siguiente acuerdo. Cuando la energía en forma de calor se transfiere desde los alrededores hacia el sistema, su signo es positivo. Cuando la energía en forma de calor se transfiere desde el sistema hacia los alrededores, su signo es negativo.

Es común, aunque equivocado, pensar que la materia contiene calor. La materia tiene energía en diversas formas, pero no contiene calor. El calor es una forma de transferencia de energía de un sistema de mayor temperatura a otro de menor temperatura. El calor ocurre durante un proceso. Una vez que la energía se ha transferido y se alcanza el equilibrio térmico, el calor desaparece. Cuando hay transferencia de energía en forma de calor entre dos sistemas, se dice que están en contacto térmico. Si existe contacto térmico, la transferencia de energía en forma de calor ocurre del sistema cuya temperatura es mayor, al sistema cuya temperatura es más baja.

Figura 8.14
El piso de azulejo se siente más frío que el piso de madera, porque la conductividad térmica de la madera es menor que la del azulejo. La energía en forma de calor se transfiere del pie al azulejo a mayor rapidez que del pie a la madera, y por eso se siente más frío.

La rapidez de transferencia de energía en forma de calor de un sistema a otro está determinada por dos factores: la conductividad térmica y la diferencia de temperatura entre los cuerpos. Si un material tiene una alta conductividad térmica, la rapidez de transferencia de calor será mayor. Cuando hay una gran diferencia de temperatura entre los cuerpos, la rapidez de transferencia también es más grande. (Ver figura 8.14).

Debe quedarte claro ahora que la expresión "tengo calor" es equivocada. En realidad lo que ocurre cuando sentimos calor es que la rapidez de la transferencia de energía en forma de calor es menor. Analicemos la situación con cuidado. La temperatura del cuerpo humano, nuestro sistema, es 37°C. El sistema, es decir nosotros, le cederá energía a los alrededores siempre que los alrededores tengan una temperatura inferior a los 37°C. Sin



Figura 8.15
Sentimos calor cuando la temperatura exterior es 30°C, a pesar de que nuestra temperatura corporal es 37°C.

embargo, cuando la temperatura ambiente es de 30°C por ejemplo, sentimos más "calor" que cuando la temperatura es de 10°C. Esto ocurre porque la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores es menor cuando se tienen 30°C que cuando se tienen 10°C. Debido a esto, la rapidez de transferencia de energía es menor cuando la temperatura de los alrededores es 30°C que cuando es 10°C. La distinta rapidez de transferencia es lo que hace la diferencia en la sensación. (Ver figura 8.15).



TE TOCA A TI:
Calor

Escribe con tus propias palabras, por qué es termodinámicamente incorrecto decir "tengo calor".

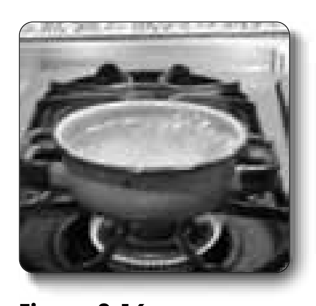


Figura 8.16
Al calentar el agua, se está transfiriendo energía en forma de calor desde la estufa que está a mayor temperatura hasta el agua que está a una temperatura menor.

En los ejemplos que analizamos anteriormente, cuando a un litro de agua contenido en un recipiente abierto le transferimos energía, el agua se calienta y su temperatura aumenta. Si esto lo hacemos con una estufa o un mechero por ejemplo, estamos transfiriendo energía del sistema que está a mayor temperatura (el mechero o la estufa) al que está a una temperatura menor (el litro de agua). (Ver figura 8.16).

Analicemos ahora el ejemplo del pistón. Puedo colocar una estufa o un mechero en la parte inferior del pistón, con lo cual le transfiero energía en forma de calor, porque el pistón está a menor temperatura que la estufa. El gas confinado en el pistón se expande. El sistema al expandirse le transfiere energía en forma de trabajo a los alrededores. La energía transferida en forma de calor al sistema, el sistema la utiliza parcialmente para transferírsela a los alrededores en forma de trabajo. (Ver figura 8.17).

Uno de los efectos que tiene la transferencia de energía en forma de calor es el de aumentar la temperatura, pero esto no ocurre de igual forma en todas las sustancias. Por ejemplo, en la playa. La arena y el mar reciben la misma cantidad de energía (en forma de calor) del Sol, y sin embargo, la arena nos quema los pies y el agua de mar no. Esto se debe a una propiedad de la materia, conocida como capacidad calorífica.

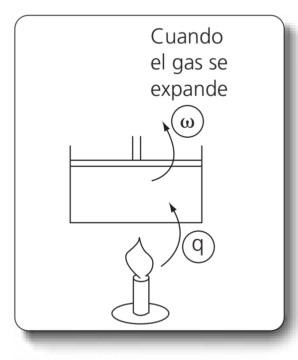


Figura 8.17
La energía que se le transfiere al sistema en forma de calor, el sistema se la transfiere parcialmente a los alrededores en forma de trabajo.

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica es la cantidad de energía que se requiere darle a una sustancia para que eleve la temperatura en una unidad. Si se especifica que se tiene un gramo de sustancia, entonces se tiene la capacidad calorífica específica.

La **capacidad calorífica específica** es la cantidad de energía necesaria para que un gramo de sustancia eleve un grado centígrado su temperatura.

Si consideramos los procesos que ocurren a presión constante, hablamos de la capacidad calorífica específica a presión constante (Cp). Mientras mayor sea la capacidad calorífica específica de un sistema, mayor cantidad de energía se requiere para elevar su temperatura.

La capacidad calorífica específica es igual al calor (q) dividido por el cambio en la temperatura ($\Delta T = T_f - T_i$) multiplicado por la masa,

$$\text{Capacidad calorífica específica} = Cp = \frac{q}{m\Delta T}$$

La capacidad calorífica específica es siempre positiva, porque la masa es siempre positiva, y q y ΔT son positivos los dos, o negativos los dos. Cuando el calor es negativo significa que el sistema ha transferido energía hacia los alrededores. Eso se traduce en que la temperatura del sistema disminuye y ΔT es negativo. Si el calor es positivo es porque los alrededores han transferido energía al sistema, su temperatura aumenta como consecuencia y ΔT es positivo.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Cp y cambio de temperatura

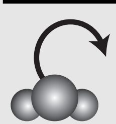
Calcula la cantidad de calor que se requiere para elevar 20°C la temperatura de una lámina de cobre de 30.0 kg

El calor se calcula con la siguiente relación:

$$q = m\, Cp\, \Delta T$$

La capacidad calorífica específica del cobre se puede ver en la tabla 8.2. Tiene un valor igual a 0.385 J/g K. El valor de ΔT es igual en grados Celsius y en Kelvin. Sustituimos los valores correspondientes en la ecuación anterior

$$q = 30.0 \times 10^3\ \text{g}\ \frac{0.385\ \text{J}}{\text{gK}}\ 20\text{K} = 231 \times 10^3\ \text{J} = 231\ \text{kJ}$$



TE TOCA A TI:
Cp y cambio de temperatura

a) Demuestra que el cambio de temperatura en grados Celsius es igual al cambio de temperatura en Kelvin.

b) A una muestra de 6.42 kg de helio se le transfieren exactamente 500.0 kJ de energía en forma de calor, con lo cual la temperatura se eleva 15 K. Calcula la capacidad calorífica específica de la muestra.

c) Analiza los datos de la tabla 8.2 y ordena las sustancias de mayor a menor cantidad de energía que le tienes que dar a un gramo de esa sustancia para que eleve su temperatura un grado Celsius.

d) Las rocas y la arena están compuestas principalmente por SiO_2 y $CaCO_3$. Con base en esta información y la de la tabla 8.2, explica por qué la arena está más caliente que el agua del mar.

Tabla 8.2
Capacidad calorífica específica de algunas sustancias, a 25°C.

Capacidad calorífica específica (Cp) [J/gK]	0.140	0.385	0.449	0.739	0.818	0.917	4.18
Sustancia	Hg(l)	Cu(s)	Fe(s)	SiO_2(s)	$CaCO_3$(s)	O_2(g)	H_2O(l)

Cuando dos sistemas que están a diferente temperatura se ponen en contacto, hay una transferencia de energía de uno al otro. El que está a mayor temperatura se enfría, mientras que el que está a menor temperatura se calienta. La transferencia de energía en forma de calor se dirige desde el sistema de mayor temperatura hacia el sistema que tiene menor temperatura, y deja de existir cuando ambos sistemas tienen la misma temperatura.

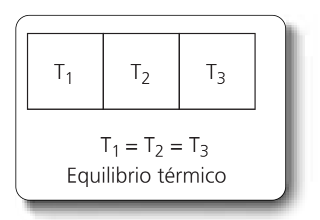


Figura 8.18
La ley cero de la termodinámica explica el equilibrio térmico entre los cuerpos.

La cantidad de energía que se transfiere para igualar ambas temperaturas depende de la capacidad calorífica y de la diferencia de temperatura entre los cuerpos.

Más adelante estudiaremos lo que es la termodinámica. Por ahora diremos que la termodinámica se rige por leyes y que la ley cero de la termodinámica establece que, cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, también están en equilibrio térmico entre sí. En estas circunstancias, no hay transferencia de energía en forma de calor. (Ver figura 8.18).

Como la energía se conserva, podemos decir que la energía perdida por un sistema es la que el otro sistema gana. Si la energía se transfiere en forma de calor, podemos decir que la energía transferida en forma de calor al sistema de menor temperatura (q_1) es igual a la energía transferida en forma de calor por el sistema a mayor temperatura (q_2). La cantidad de calor es igual en magnitud pero con el signo contrario,

$$q_1 = -q_2$$

El calor puede expresarse en términos de la capacidad calorífica específica en cada caso,

$$q_1 = m_1 Cp_1 \Delta T_1 \qquad\qquad q_2 = m_2 Cp_2 \Delta T_2$$

$$m_1 Cp_1 \Delta T_1 = -m_2 Cp_2 \Delta T_2$$

$$m_1 Cp_1 (T_f - T_i)_1 = -m_2 Cp_2 (T_f - T_i)_2$$

La temperatura final del sistema 1 es igual a la temperatura final del sistema 2 y ambas son iguales a la temperatura de equilibrio.



DESCÚBRELO TÚ:
Observando la transferencia de calor

¿Hacia dónde se dirige el calor?

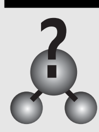
Introducción
Cuando el almidón que contienen las papas llega aproximadamente a 60°C, sufre una transformación química que se observa a simple vista como un cambio en el aspecto de la papa: su apariencia pasa de ser opaca, a ser ligeramente translúcida.

Material
- 6 papas grandes
- una olla con agua
- estufa
- un reloj
- un cuchillo
- una regla

Procedimiento
Pon el agua a hervir. Una vez que esté hirviendo, coloca las papas (sin pelar) en ella y toma nota del tiempo. Retira del agua hirviendo una papa cada tres minutos. Parte a la mitad la papa que has retirado del agua hirviendo. En su sección transversal podrá apreciarse que la apariencia de la papa en el centro es más opaca que en la parte más exterior, donde se ha vuelto ligeramente translúcida. Mide con la regla el espesor del anillo (e) exterior y anota ese valor. Repite el procedimiento con cada papa que retires del calor. Registra los valores de (t) y (e) en la tabla y traza una gráfica de (e) en función de (t).

N° de papa	1	2	3	4	5	6
t (minutos)						
e (mm)						

¿Hacia dónde se dirige el calor?



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Igualando temperaturas

Una pieza de cobre de 50.0 g se calienta hasta una temperatura de 100°C. A continuación se sumerge en 100.0 g de agua cuya temperatura es de 10°C. Calcula la temperatura de equilibrio.

En la tabla 8.3 se tiene el valor de la capacidad calorífica específica del cobre y del agua. La temperatura inicial del cobre es 100°C. La temperatura inicial del agua es de 10°C.

Tabla 8.3
Datos para este problema.

Sistema	Cp(J/gK)	Masa (g)	Temperatura inicial
Agua	4.18	100.0	10°C (283 K)
Cobre	0.385	50.0	100°C (373 K)

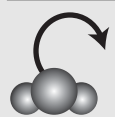
Sustituimos los datos en la ecuación

$$m_1Cp_1(T_f\text{-}T_i)_1 = -m_2Cp_2(T_f\text{-}T_i)_2$$

$$(100.0\text{ g})(4.18\text{J/gK})(T_f - 283\text{K}) = -(50.0\text{ g})(0.385\text{J/gK})(T_f - 373\text{K})$$

$$T_f = 286.96\text{ K} = 13.96°\text{C}$$

Nota que el valor de la temperatura está entre los valores iniciales de la temperatura de los sistemas. Es mucho más cercana a la temperatura del agua por la gran capacidad calorífica del agua. Para que el agua cambie en un grado su temperatura se le tiene que dar mucha energía.



TE TOCA A TI:
Igualando temperaturas

Una pieza de hierro de 75.0 g se calienta hasta una temperatura de 100°C. A continuación se sumerge en 150.0 g de mercurio cuya temperatura inicial es de 10°C. Calcula la temperatura de equilibrio y analiza tu respuesta.

Es importante explicar ahora lo que es una propiedad de estado. Las **propiedades de estado** definen la situación en la que se encuentra el sistema. Por ejemplo la temperatura, la presión, el volumen, la composición y la energía son propiedades de estado, que caracterizan el estado de equilibrio del sistema. El calor y el trabajo no son propiedades de estado, porque son formas de transferencia de energía. Los sistemas no tienen calor ni trabajo. Su magnitud depende del proceso que sigue el sistema para cambiar de un estado de equilibrio al otro. (Ver figura 8.19).

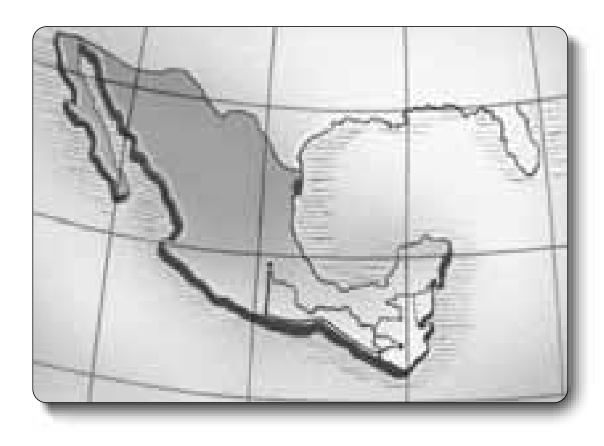


Figura 8.19
Las propiedades de estado, como la temperatura, la latitud y la altitud de cada ciudad, no dependen de la trayectoria que se siga para llegar a esas ciudades. Sin embargo, la distancia que recorres para ir de la Ciudad de México a la ciudad de Guatemala si depende del camino que tomes. La distancia entre las ciudades es una función de la trayectoria.

El calor y el trabajo no son una propiedad del sistema, por lo cual no se puede decir que un sistema posea calor o trabajo. El calor y el trabajo son formas de transferencia de energía, mecanismos por los cuales se transfiere energía entre el sistema y los alrededores.

TERMODINÁMICA

La termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones de la energía. Las leyes de la termodinámica rigen y establecen las direcciones de los cambios en la energía.

La ley cero, equilibrio térmico

Anteriormente mencionamos la ley cero de la termodinámica (ver figura 8.18). La **ley cero de la termodinámica** establece que, cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, también están en equilibrio térmico entre sí. En estas circunstancias, no hay transferencia de energía en forma de calor. La ley cero de la termodinámica establece la igualdad de temperaturas de dos sistemas. Cuando se establece el equilibrio térmico entre dos sistemas, ambos han alcanzado la misma temperatura.

> La **ley cero de la termodinámica** establece que dos cuerpos en equilibrio térmico con un tercer cuerpo, están en equilibrio térmico entre sí.

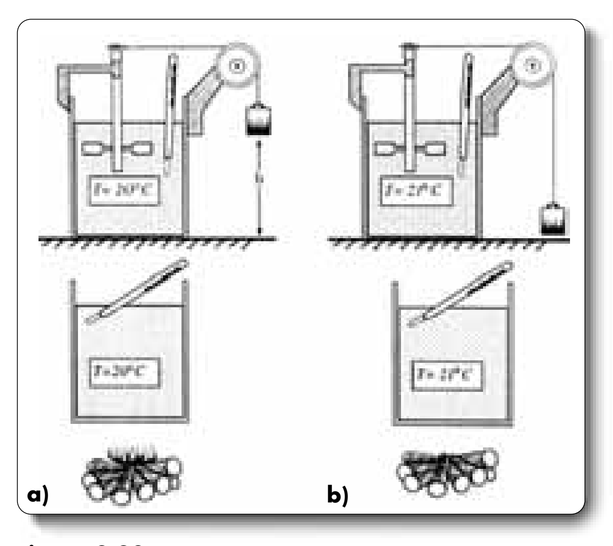


Figura 8.20
a) La energía interna del sistema (el agua) se incrementa debido a la transferencia de trabajo desde los alrededores. La pesa cae y mueve las aspas, que a su vez hacen que aumente la temperatura del agua. **b)** La energía interna del sistema (el agua) puede incrementarse debido a la transferencia de calor desde los alrededores. El calor fluye desde el fuego y ese calor se transforma en un aumento de la temperatura del agua.

La primera ley, conservación de la energía

La primera ley de la termodinámica es la ley de la conservación de la energía. Recordemos: la energía del Universo es siempre la misma. Un sistema puede ganar energía siempre y cuando los alrededores la pierdan. Si un sistema pierde energía es porque los alrededores la ganan. Las únicas formas en las que se puede intercambiar energía entre el sistema y los alrededores son el calor y el trabajo. Al transferirle energía a un sistema, ya sea en forma de calor o en forma de trabajo, hacemos que cambie su energía. A esta energía le llamaremos el **cambio de la energía interna** del sistema (ΔE_{sist}).

En la figura 8.20 vemos que es posible incrementar en un grado la temperatura del agua, ya sea por transferencia de trabajo (figura 8.20a) o por transferencia de calor (figura 8.20b). Con ello se incrementa al final de cuentas la energía interna del agua. La energía interna del agua es una propiedad de estado, que puede modificarse ya sea vía la transferencia de trabajo o vía la transferencia de calor.

En muchos procesos aparecen tanto el trabajo como el calor, por lo cual el cambio en la energía interna del sistema (ΔE_{sist}) es el resultado de ambas contribuciones. Ésta es precisamente la **primera ley de la termodinámica**, que matemáticamente se escribe:[2]

$$\Delta E_{sist} = q + w$$

CAPÍTULO 8

[2] En algunos libros, especialmente en los viejos libros, cuando el sistema realiza trabajo se define positivo. Bajo esta convención, el trabajo es

$$w = P_{ext}\,\Delta V \text{ (convención antigua)}$$

y la primera ley de la termodinámica es

$$\Delta E = q - w \text{ (convención antigua)}$$

Nosotros no usaremos esta convención en este libro, pero otros podrían seguirla. Es importante que revises las definiciones con las que trabaja cada texto.

Tabla 8.4
Acuerdo sobre los signos del calor y el trabajo y su significado.

Proceso	**Signo**
Transferencia de energía en forma de trabajo, desde el sistema hacia los alrededores	–
Transferencia de energía en forma de trabajo, desde los alrededores hacia el sistema.	+
Transferencia de energía en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema (proceso endotérmico)	+
Transferencia de energía en forma de calor desde el sistema hacia los alrededores (proceso exotérmico)	–

Si un sistema transfiere calor a los alrededores ($q < 0$) o realiza trabajo sobre los alrededores ($w < 0$), su energía interna disminuye. Si se transfiere calor hacia el sistema ($q > 0$) o se realiza trabajo sobre el sistema ($w > 0$), su energía interna aumenta. En la tabla 8.4 se resumen los signos del trabajo y del calor y su significado.

La energía interna de un sistema es una propiedad de estado, mientras que el calor y el trabajo no son propiedades de estado y dependen del tipo de proceso que se sigue durante el cambio en la energía interna. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, la suma de dos propiedades que no son de estado (q y w) nos lleva a una propiedad de estado (ΔE).

El cambio en la energía interna del sistema (ΔE_{sist}) tiene que ser igual al cambio en la energía de los alrededores (ΔE_{alr}). Lo que el sistema gana los alrededores lo pierden, y viceversa. Con esto llegamos a que

$$\Delta E_{sist} = -\Delta E_{alr}$$

Los cambios en la energía del sistema y los alrededores tienen la misma magnitud pero signo contrario. El cambio en la energía del Universo, es decir, del sistema más los alrededores, es cero

$$\Delta E_{uni} = \Delta E_{alr} + \Delta E_{sist} = 0$$

En cualquier proceso, el cambio en la energía del Universo es igual a cero, con lo cual decimos que la energía se conserva.



Figura 8.21
Hay más de 8×10^{67} formas de poner un juego de baraja. Sólo una de ellas corresponde al orden de los palos y los números. La probabilidad de que llegues al orden con tan sólo barajarlas es muy, muy baja.

> La **primera ley de la termodinámica** establece que la energía del Universo se conserva. El cambio en la energía del sistema más el cambio en la energía de los alrededores es cero, siempre.

La segunda ley, entropía y dispersión energética

Cuando abres un mazo de cartas nuevo, encontrarás que las cartas están ordenadas. Una vez que empiezas a barajarlas las cartas se desordenan y se colocan de manera aleatoria. Es muy poco probable que las cartas vuelvan al orden con tan sólo barajarlas. Lo natural es que estén desordenadas. (Ver figura 8.21).

Esto no sólo ocurre con la baraja. También ocurre seguramente con las cosas en tu cuarto, o con los objetos que guardas en tus cajones. Los procesos naturales siempre ocurren en una dirección y no en la otra: el calor va de los cuerpos calientes a los fríos, y no al revés; las personas transitamos de jóvenes a viejas, y no al contrario; al

revolver azúcar en agua ésta se disuelve y aunque sigas un año revolviendo nunca podrás convertirla de nuevo en azúcar sólida al fondo del vaso.

La energía se conserva, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, pero esa energía suele dispersarse. Cuando la energía se dispersa es menos aprovechable. La energía se conserva en cantidad pero no en calidad, porque la energía dispersa es mucho más difícil de utilizar. Los procesos naturales se dirigen espontáneamente hacia donde la dispersión de la energía es mayor.

En el siglo XIX se definió una nueva variable, la **entropía,** como una medida del grado de dispersión de la energía. Se simbolizó con la letra *S* y se descubrió que lo espontáneo es pasar de un estado de menor grado de dispersión de la energía a uno de mayor, es decir, de menor a mayor entropía. Se planteó entonces el enunciado de la **segunda ley de la termodinámica**.

> La **segunda ley de la termodinámica** establece que en los procesos espontáneos se pasa de estados de menor entropía a estados de mayor entropía. La entropía del Universo aumenta en el transcurso de todo proceso natural, ya que los fenómenos espontáneos son aquellos en los que la energía se dispersa.

Uno de los factores que nos indica la espontaneidad de los procesos es la entropía. El cambio en la entropía es la diferencia entre la cantidad final y la inicial:

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$$

En una reacción, se puede escribir el cambio en la entropía como

$$\Delta S = S_{productos} - S_{reactivos}$$

El cambio de entropía del Universo es igual al cambio de entropía del sistema más el cambio de entropía de los alrededores, y es positivo en cualquier proceso espontáneo.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alr} > 0$$

Dado que los procesos espontáneos son aquellos que pasan de estados de menor a mayor entropía, entonces ΔS_{univ} para los procesos espontáneos tiende a ser positivo.

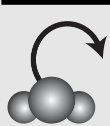
El signo del cambio de entropía en un cambio de estado es muy fácil de visualizar. A pesar de que en el capítulo 11 se estudia la teoría cinético-molecular de la materia, nos adelantamos un poco a ese tema en este momento para entender porqué el cambio de entropía en un cambio de estado es positivo si vamos de sólido a líquido, de sólido a gas o de líquido a gas y es negativo para los cambios de estado inversos.

Los sólidos son sistemas muy ordenados, en los que existe muy poca dispersión energética. Ello se refleja en el poco movimiento de las moléculas del sólido alrededor de su punto de equilibrio.

Los líquidos son sistemas más desordenados, en el que existe mayor dispersión energética. Las moléculas de los líquidos ya no vibran alrededor del punto de equilibrio, sino que se desplazan en el seno del líquido y coliden unas con otras. Sin duda, el líquido se trata de un estado de la materia en el que existe mayor dispersión de la energía.

Un gas es un sistema absolutamente desordenado, en el que la dispersión energética llega a un extremo. Las moléculas en el gas se desplazan a altas velocidades, en todas direcciones, y coliden frecuentemente unas con las otras. El gaseoso en el que el estado en que más dispersión energética existe.

Por eso, cuando el cambio de estado es de sólido a líquido, o de sólido a gas, o de líquido a gas, el cambio de entropía es positivo, mientras que si el cambio de estado es de gas a líquido o de gas a sólido o de líquido a sólido, entonces el cambio de entropía es negativo.



TE TOCA A TI:
¿Mayor o menor entropía?

Observa los procesos que se ilustran a continuación. Indica en dónde encuentras mayor cambio de entropía y explícalo.

Utiliza la segunda ley de la termodinámica y explica por qué, si la energía se conserva, existe la *crisis energética.*

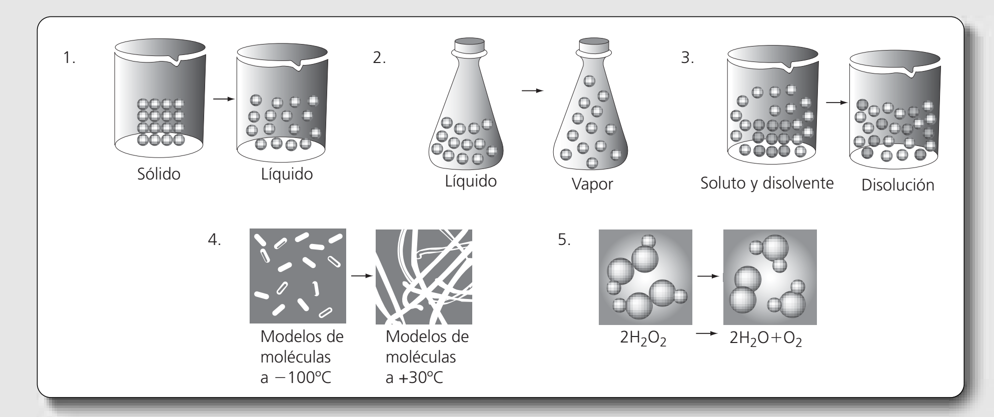


Figura 8.22

TERMOQUÍMICA

En las reacciones químicas también hay transferencia de energía, generalmente en forma de calor. Algunas reacciones necesitan energía para llevarse a cabo. Otras la liberan.

La combustión (ver figuras 8.23 y 8.24) es un ejemplo de reacciones químicas donde se liberan grandes cantidades de energía. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno que se indica a continuación:

$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (l) + \text{energía}$$

En este caso, el sistema es el hidrógeno, el oxígeno y el agua que se forma. Los alrededores son el resto del Universo. Como la energía no se destruye ni se crea, toda la energía liberada por el sistema la ganan los alrededores. De esta forma, la energía se transfiere en forma de calor del sistema hacia los alrededores. A este tipo de procesos se les conoce como exotérmicos.

En un proceso **exotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde el sistema hacia los alrededores.



Figura 8.23
La reacción entre hidrógeno y oxígeno es una de las que se utiliza en los cohetes para mandar satélites al espacio.

Otro tipo de reacciones, como la de descomposición del óxido de mercurio, requieren de energía para llevarse a cabo. Esto se representa de la siguiente forma:

$$\text{Energía} + 2\ HgO\ (s) \rightarrow 2\ Hg\ (l) + O_2\ (g)$$

En esta reacción, el sistema está formado por el óxido de mercurio, el mercurio y el oxígeno. Los alrededores son el resto del Universo. La energía se transfiere en forma de calor en este caso de los alrededores hacia el sistema. Si al sistema no se le da energía, la reacción de descomposición del óxido de mercurio no se lleva a cabo. A este tipo de procesos se les llama endotérmicos.

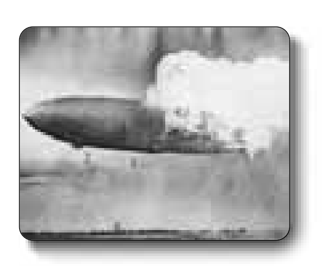


Figura 8.24 El desastre del Hindenburg se debió a la combustión del hidrógeno.

En un proceso **endotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema.

En una reacción exotérmica, la energía que pierde el sistema la ganan los alrededores. En una reacción endotérmica, la energía que gana el sistema es la que perdieron los alrededores.

Entalpía

Aún cuando el calor no es una propiedad del sistema, sí es una medida del cambio en una propiedad fundamental del sistema en el momento que los procesos ocurren manteniendo la presión constante. Esa propiedad fundamental es la **entalpía** (H). La energía transferida en forma de calor por un sistema durante un proceso que ocurre a presión constante es igual al cambio en la entalpía del sistema.

La energía transferida en forma de calor por un sistema a presión constante es igual al **cambio en la entalpía** del sistema, es decir, $q_p = \Delta H$.

La entalpía es una propiedad de estado del sistema, con lo cual se puede decir que el sistema tiene un determinado valor de entalpía. Cuando el sistema cambia de un estado inicial a un estado final, cambian las propiedades de estado. No importa qué camino sigan durante el cambio, para las propiedades de estado lo que interesa son los valores iniciales y finales.

El cambio en la entalpía, como es una propiedad de estado, depende tan sólo de las condiciones iniciales y finales, es decir, es la diferencia entre la cantidad inicial y la final,

$$\Delta H = H_{final}\text{-}H_{inicial}$$

En una reacción, se puede escribir el cambio en la entalpía como

$$\Delta H = H_{productos}\text{-}H_{reactivos}$$

Entalpía de reacción

En las reacciones químicas que ocurren a presión constante, la transferencia de energía en forma de calor es igual al cambio en la entalpía del sistema. A esto se le llama el **cambio de entalpía de reacción** del proceso.

El cambio de entalpía de reacción puede ser positivo o negativo. Cuando en una reacción química se libera energía, significa que el sistema transfiere energía en forma de calor hacia los alrededores, por tanto el calor es negativo (ver tabla 8.1). Esta pérdida de energía en forma de calor a presión constante se traduce en una disminución de la entalpía. Los productos de la reacción tienen menos entalpía que los reactivos. Como la entalpía final es menor que la inicial, el cambio en la entalpía ($\Delta H = H_{final}\text{-}H_{inicial}$) es negativo.

En un proceso **exotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde el sistema hacia los alrededores. Por tanto, en un proceso exotérmico $q < 0$. A presión constante $q_p = \Delta H$. Por tanto, en un proceso exotérmico $\Delta H < 0$, y la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos.

En las reacciones endotérmicas, la energía se transfiere en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema, lo cual significa que el calor es positivo (ver tabla 8.1). Si el proceso se lleva a cabo a presión constante, esta transferencia de energía en forma de calor implica que la entalpía final es mayor que la inicial, es decir, la entalpía de los productos es mayor que la entalpía de los reactivos. Con esto, q_p y ΔH son positivos.

En un proceso **endotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema. Por tanto, en un proceso endotérmico $q > 0$. A presión constante $q_p = \Delta H$. Por consiguiente, en un proceso endotérmico $\Delta H > 0$, y la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.

DESCÚBRELO TÚ: ¿Se enfría o se calienta?

¿Exotérmica o endotérmica?

Material

- 10 tubos de ensayo
- 1 gradilla
- 1 termómetro (de preferencia graduado en décimas de grado)
- Sulfato de cobre 0.1M
- Cinc sólido (granallas o polvo)
- Nitrato de amonio sólido
- Ácido sulfúrico 6M
- Ácido sulfúrico concentrado
- Urea NH_2-CO-NH_2
- Ácido clorhídrico 1.5M
- Magnesio (cinta)
- Hidróxido de sodio (lentejas)
- Hidróxido de sodio 5M
- Etanol
- Nitrato de potasio
- Agua

Procedimiento

Realiza las diez reacciones siguientes, midiendo y registrando en cada caso, el cambio en la temperatura.

1. $Cu^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

2. $NH_4NO_3\,(s) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)$

3. $Zn(s) + 2H^+(ac) + 2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) + 2Cl^-(ac)$

4. $H_2SO_4(conc) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

5. $NH_2{-}CO{-}NH_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow NH_2{-}CO{-}NH_2(ac)$

6. $Mg(s) + H_2SO_4(conc) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + H_2(g)$

7. $NaOH(s) + H_2O(l) \longrightarrow Na^+(ac) + OH^-\,(ac)$

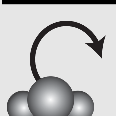
8. $OH^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow H_2O(l)$

9. Etanol + agua $\longrightarrow$ Etanol(ac)

10. $KNO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow K^+(ac) + NO_3^-(ac)$

Reacción	Temperatura de los reactivos, °C	Temperatura al final de la reacción, °C	¿Exotérmica o endotérmica?
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

¿Exotérmica o endotérmica?



TE TOCA A TI:
Endotérmica o exotérmica

Indica en las siguientes reacciones si son exotérmicas o endotérmicas, el signo del calor, la dirección en la que se transfiere la energía y el signo de *ΔH*. Explica tu respuesta con claridad.

a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ — La temperatura, después de llevarse a cabo la reacción, es mayor que al inicio.

b) $NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$ — La temperatura, después de llevarse a cabo la reacción, es menor que al inicio.

Analicemos los valores de Δ*H*, para lo cual observa los datos de la tabla 8.5.

Tabla 8.5
Algunos valores de Δ*H* para diversas reacciones.

Reacción	Δ*H*	Tipo de reacción
$CO(g) + {}^1/_2\ O_2(g) \rightarrow CO_2\ (g)$	−283.0 kJ	Exotérmica
$2\ CO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g)$	−566.0 kJ	Exotérmica
$CO_2\ (g) \rightarrow CO\ (g) + {}^1/_2\ O_2\ (g)$	283.0 kJ	Endotérmica

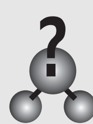
La primera reacción indica que, cuando un mol de CO reacciona con oxígeno, el cambio en la entalpía es de −283 kJ y la reacción es exotérmica. En la segunda reacción se observa que si ahora son dos moles de CO los que reaccionan con el oxígeno, entonces el cambio en la entalpía es el doble, −566 kJ, y la reacción sigue siendo exotérmica. Sin embargo, si la reacción se escribe a la inversa como en la tercera ecuación, el cambio en la entalpía tiene el mismo valor pero distinto signo, ahora es positivo y significa que la reacción es endotérmica.

Con este análisis se deduce que el cambio en la entalpía depende de la cantidad de materia. En la segunda reacción hay el doble de reactivos que en la primera, y por tanto

se libera el doble de energía en forma de calor. Se puede conocer el cambio de entalpía durante la reacción de cualquier cantidad de CO, porque conocemos el cambio en la entalpía por mol de CO. Por ejemplo, si ahora tenemos 0.35 moles de CO, el cambio en la entalpía será

$$\Delta H = 0.35 \text{ moles de CO} \left[\frac{-283 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} \right] = -99.05 \text{ kJ}$$

También se observa que al invertir la ecuación, cambia el signo del cambio en la entalpía, pero el valor es el mismo. La reacción que es exotérmica en una dirección, se vuelve endotérmica en la dirección contraria.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

El cambio de entalpía de reacción

La hidracina reacciona con el cloro de acuerdo a la siguiente reacción:

$$N_2H_4\,(l) + Cl_2\,(g) \rightarrow 4HCl\,(g) + N_2\,(g) \qquad \Delta H = -420 \text{ kJ}$$

a) Calcular el cambio en la entalpía cuando 10 g de hidracina reaccionan con un exceso de cloro.
b) Calcular el cambio en la entalpía cuando se generan 1.5 moles de HCl(g)

Para resolver el primer inciso, primero se calcula la cantidad de moles que hay en 10 g de hidracina. La masa molar de la hidracina es 32 g/mol. Con lo cual

$$10 \text{ g hidracina} \left[\frac{1 \text{ mol hidracina}}{32 \text{ g de hidracina}} \right] = 0.31 \text{ moles de hidracina}$$

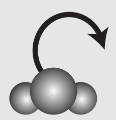
Con saber que el cambio en la entalpía de −420 kJ corresponde a un mol de hidracina, se puede calcular el cambio de entalpía asociado con 0.31 moles como se observa.

$$\Delta H = 0.31 \text{ moles de hidracina} \left[\frac{-420 \text{ kJ}}{1 \text{ mol hidracina}} \right] = -130.2 \text{ kJ}$$

Para resolver el segundo inciso es necesario utilizar los coeficientes estequiométricos. El cambio en la entalpía es −420 kJ cuando se producen 4 moles de HCl (coeficiente estequiométrico igual a 4). Ahora se generan 1.5 moles, con lo cual el cambio en la entalpía es

$$\Delta H = 1.5 \text{ moles de HCI} \left[\frac{-420 \text{ kJ}}{4 \text{ moles HCI}} \right] = -157.5 \text{ kJ}$$

Observa que en todos los casos el valor de ΔH es negativo, porque la dirección de la reacción no se ha visto modificada. En todos los casos, las reacciones son exotérmicas.



TE TOCA A TI:

Cambio de entalpía de reacción

El fósforo reacciona con el bromo de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2\,P\,(s) + 3\,Br_2\,(l) \rightarrow 2\,PBr_3\,(g) \qquad \Delta H = -243 \text{ kJ}$$

a) ¿Cuál es el cambio en la entalpía cuando reaccionan 5.5 g de fósforo con un exceso de bromo?
b) Si se producen 3.7 moles de PBr_3, ¿cuál es el cambio en la entalpía?

Experimentalmente lo que se puede conocer son los cambios en la entalpía, no los valores de la entalpía en cada estado del sistema.



Cambio de entalpía de una reacción química

¿Cuánto vale ΔH_m para esta reacción?

Material

- 1 vaso de precipitados de 200 mL
- 1 termómetro (de preferencia con graduación en décimas de grado)
- agua destilada
- 1 agitador de vidrio
- 2 probetas de 100mL
- 150 mL NaOH 1M
- 150 mL HCl 1M

Procedimiento

Mide 30 mL de cada una de las disoluciones, NaOH y HCl, así como su temperatura inicial. Vierte ambas disoluciones en el vaso de precipitados del calorímetro, agitando con la varilla de vidrio. Mide la temperatura máxima que alcance la mezcla, y anótala. Repite el experimento tres veces variando el volumen empleado, manteniendo la relación estequiométrica de 1 a 1, como se indica en la tabla 8.6.

El calor desprendido por la reacción lo vas a medir por la ecuación $Q = mCp\Delta T$, donde m representa la masa de las dos disoluciones $(m = m_{NaOH} + m_{HCl})$, Cp es la capacidad calorífica específica de la disolución obtenida (tomaremos el dato igual a $Cp = 4.06$ J/g°C) y ΔT es la temperatura final menos la inicial. Una vez calculado el calor Q, es necesario que obtengas la cantidad de sustancia (en moles) de NaOH y HCl en cada experimento, para calcular el ΔH por mol de NaOH o HCl, el cual debes colocar en la última columna de la tabla de resultados.

Escribe la reacción que se lleva a cabo; ¿es exotérmica o endotérmica? Este cambio de entalpía se debe mayoritariamente a la formación de una especie química, ¿de qué especie crees que se trate?

¿Cuánto vale ΔH_m para esta reacción?

Tabla 8.6
Registro de resultados.

Ensayo	$V_{NaOH} = V_{HCl}$ (mL)	$m = m_{NaOH} + m_{HCl}$	T_i	T_f	$Q = mCp\Delta T$	ΔH_m
1	30					
2	40					
3	50					

Entalpía en los cambios de fase

Los cambios de fase no se consideran reacciones químicas, pero los cambios de entalpía que acompañan a las transiciones de fase son similares a los cambios de entalpía de reacción. Supongamos que tenemos agua en estado sólido y queremos fundirla. La ecuación que representa este proceso es:

$$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H_{fus} = 6.007\ \text{kJ}$$

Para obtener agua líquida a partir de hielo, manteniendo la presión constante, tenemos que darle energía al sistema, con lo cual el proceso es endotérmico y la transferencia de energía en forma de calor es positiva (ver tabla 8.7) El calor a presión constante es igual al cambio en la entalpía, por lo que el cambio en la entalpía de fusión (ΔH_{fus}) es positivo.

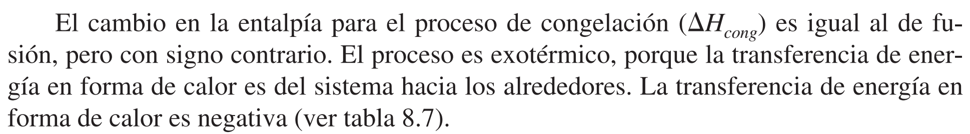
Si ahora tenemos agua líquida y queremos convertirla en hielo, tenemos que quitarle energía al sistema. Esto lo representamos como sigue:



$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (s) \qquad \Delta H_{cong} = -6.007 \text{ kJ}$$



Figura 8.25
Fundir y congelar son procesos inversos. El cambio en la entalpía de fusión es igual al cambio en la entalpía de congelación, pero con el signo contrario.



El cambio en la entalpía para el proceso de congelación (ΔH_{cong}) es igual al de fusión, pero con signo contrario. El proceso es exotérmico, porque la transferencia de energía en forma de calor es del sistema hacia los alrededores. La transferencia de energía en forma de calor es negativa (ver tabla 8.7).

Lo mismo podemos establecer para la evaporación del agua, como se observa a continuación:

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta H_{evap} = 40.66 \text{ kJ}$$
$$H_2O\ (g) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H_{cond} = -40.66 \text{ kJ}$$

Normalmente, el cambio en la entalpía debido a las transiciones de fase se mide a presión y temperatura constantes, y para un mol de material. Las unidades son kJ/mol. En la tabla 8.7 se listan algunos valores para el cambio de entalpía de fusión y evaporación de algunos compuestos.

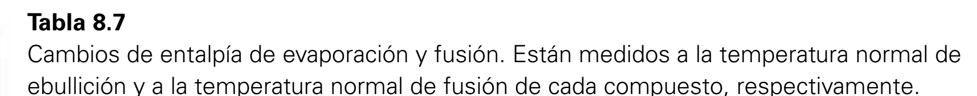


Tabla 8.7
Cambios de entalpía de evaporación y fusión. Están medidos a la temperatura normal de ebullición y a la temperatura normal de fusión de cada compuesto, respectivamente.

Sustancia	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔH_{evap} (kJ/mol)
NH_3	5.65	23.35
HCl	1.992	16.15
CO	0.836	6.04
CCl_4	2.5	30.0
H_2O	6.007	40.66
NaCl	28.8	170

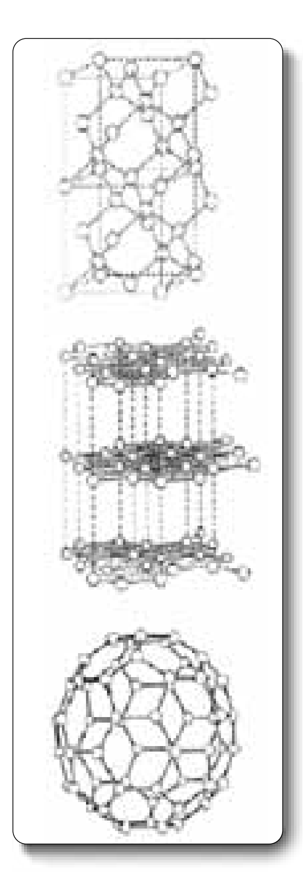


Figura 8.26
Formas alotrópicas del carbono (grafito, diamante y fullereno).

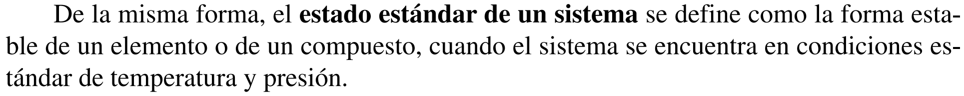


Condiciones estándar

Los cambios en la entalpía se pueden determinar a distintos valores de presión y temperatura; sin embargo, los valores que se reportan suelen medirse bajo una presión constante e igual a 1 atm.

Con el fin de tener un marco de referencia se definen las condiciones estándar de un sistema. A una atmósfera de presión y un valor determinado de la temperatura se dice que se tienen las **condiciones estándar de temperatura y presión**. Si no se especifica el valor de la temperatura, se asume que es 25°C.

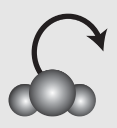
> Las **condiciones estándar** se refieren a 1 atm de presión y una determinada temperatura. Cuando ésta no se específica, entonces se asume que es igual a 25°C.



De la misma forma, el **estado estándar de un sistema** se define como la forma estable de un elemento o de un compuesto, cuando el sistema se encuentra en condiciones estándar de temperatura y presión.

Para ejemplificar lo que es el estado estándar tomemos al carbono. El carbono existe en tres formas alotrópicas distintas, lo que se conoce como polimorfismo, que son: el grafito, el diamante y el fullereno. (Ver figura 8.26).

De los tres, el estable a 1 atmósfera de presión y 25°C de temperatura es el grafito, por lo que el grafito es el estado estándar del carbono.



TE TOCA A TI:
Estados estándar

Investiga cuáles son las formas alotrópicas y cuál es el estado estándar de:

a) oxígeno; **b)** hidrógeno; **c)** azufre; **d)** fósforo

Entalpía estándar de formación

La entalpía estándar de formación, ΔH_f^0, es igual al cambio de entalpía de la reacción de formación de un mol de compuesto en condiciones estándar, a partir de sus elementos también en condiciones estándar.

Por ejemplo, la formación de CO_2 en condiciones estándar de temperatura y presión se representa con la siguiente ecuación química,

$$C\ (s,\ grafito) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H_f^0 = -393.5\ kJ$$

El cambio en la entalpía de esta reacción es el cambio en la entalpía de formación estándar, porque es la reacción de formación del CO_2 a partir de las formas estables de carbono (grafito) y oxígeno (O_2), y porque está en condiciones estándar de temperatura y presión.

Cuando se habla de los elementos en sus condiciones estándar, la entalpía de formación estándar es cero porque es la formación del elemento a partir del mismo elemento. Por ejemplo el oxígeno, la reacción de formación estándar se define como:

$$O_2\ (g) \rightarrow O_2\ (g)$$

y su $\Delta H_f°$ es cero.

Ley de Hess

En ocasiones no es sencillo conocer el cambio de entalpía de un proceso determinado. Por ejemplo, el cambio en la entalpía asociado con la siguiente ecuación:

$$C\ (s,\ grafito) + {}^1/_2\ O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$$

Esta reacción no se puede realizar en el laboratorio, porque el carbono grafito con oxígeno forma principalmente dióxido de carbono (CO_2) y no monóxido de carbono (CO), aún cuando se utilice la mitad del oxígeno. Al hacer la reacción se obtiene CO_2 y queda carbono sin reaccionar.

Cuando las reacciones no se pueden llevar a cabo fácilmente en el laboratorio, se utilizan otros caminos para conocer los cambios de entalpía. Por lo general, se buscan reacciones viables, a través de las cuales se pueda llegar a la reacción que nos interesa y que no es realizable en el laboratorio. Se miden los cambios de entalpía y con esos valores, de alguna manera se calculan los que no se pueden medir. Veamos cómo.

Analicemos el ejemplo del carbono con oxígeno para obtener monóxido de carbono. No se puede realizar en el laboratorio, pero se conoce el cambio en la entalpía para la siguiente reacción, a 25°C:

$$C\ (s,\ grafito) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H = -393.5\ kJ$$

A través de otros experimentos se determina el cambio en la entalpía para la reacción de descomposición de dióxido de carbono (CO_2) en monóxido de carbono (CO) y oxígeno (O_2).

$$CO_2\,(g) \rightarrow CO\,(g) + {}^1/_2\, O_2\,(g) \qquad \Delta H = 283.0 \text{ kJ}$$

Recordemos ahora que la entalpía es una propiedad de estado, y que por tanto, su valor no depende del proceso que se lleva a cabo. Como es una propiedad de estado, para calcular el cambio de entalpía que nos interesa podemos suponer que la reacción de interés,

$$C\,(s, \text{grafito}) + {}^1/_2\, O_2\,(g) \rightarrow CO\,(g)$$

se lleva a cabo en dos pasos. Primero se forma CO_2 como sigue,

$$C(s, \text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ}$$

y después se descompone el CO_2 de la siguiente forma,

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + {}^1/_2\, O_2(g) \qquad \Delta H_2 = 283.0 \text{ kJ}$$

La reacción global es la suma de los dos pasos, y el cambio en la entalpía de la reacción global es la suma algebraica de los dos valores de ΔH, como se indica:

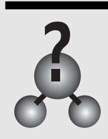
$$\begin{array}{rll} & C(s, \text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) & \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ} \\ + & CO_2(g) \rightarrow CO(g) + {}^1/_2\, O_2(g) & \Delta H_2 = 283.0 \text{ kJ} \\ \hline & C(s, \text{grafito}) + {}^1/_2\, O_2(g) \rightarrow CO(g) & \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-393.5) + (283.0) \\ & & \quad = -110.5 \text{ kJ} \end{array}$$

Nota que los elementos o compuestos que aparecen en un paso como reactivos y en otro de los pasos como productos, no aparecen en la ecuación global.

$$\begin{array}{ccc} C\,(s, \text{grafito}) + 1/2\, O_2\,(g) & \longrightarrow & CO(g) \\ + & & \nearrow \\ O_2(g) & & \\ \downarrow & & \\ CO_2(g) & \longrightarrow & CO(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) \end{array}$$

Figura 8.27
Se puede conocer el cambio de entalpía de una reacción desconocida a través del cambio de entalpía de reacciones conocidas.

Cuando dos o más ecuaciones químicas se suman o restan, para dar una nueva ecuación química, entonces sumando o restando los cambios en la entalpía en operaciones paralelas podemos calcular el cambio en la entalpía de la reacción representada por la nueva ecuación. A esto se le conoce como la **ley de Hess.**



¿CÓMO SE RESUELVE?:
La ley de Hess

La hidracina (N_2H_4) y el oxígeno pueden reaccionar para dar pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) y vapor de agua,

$$2\ N_2H_4\ (l) + 7\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2O_5\ (s) + 4\ H_2O\ (g)$$

Utiliza la siguiente información para calcular el ΔH de esta reacción.

PASO 1 $N_2H_4\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$ $\Delta H_1 = -615$ kJ

PASO 2 $N_2\ (g) + 5/2\ O_2\ (g) \rightarrow N_2O_5\ (s)$ $\Delta H_2 = -43$ kJ

PASO 3 $H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)$ $\Delta H_3 = 40.66$ kJ

Lo primero que buscamos es tener los mismos coeficientes estequiométricos en los pasos de la reacción, que en la reacción global. La reacción global es la reacción que nos interesa. En la reacción global tenemos 2 N_2H_4 (l), por lo que tenemos que multiplicar por dos a la ecuación que representa el primer paso. También se multiplica el valor del ΔH, (recuerda que el cambio en la entalpía depende de la cantidad de moles)

PASO 1 $2\ N_2H_4\ (l) + 2O_2\ (g) \rightarrow 2N_2\ (g) + 4H_2O\ (l)$ $\Delta H_1 = 2(-615) = -1230$ kJ

En la reacción global aparece 2 N_2O_5(s), por lo que también multiplicamos por dos al segundo paso de la reacción,

PASO 2 $2\ N_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 2N_2O_5\ (s)$ $\Delta H_2 = 2(-43) = -86$ kJ

Por último observamos que aparecen 4 moléculas de agua en estado gaseoso, por lo que multiplicamos el paso 3 por cuatro,

PASO 3 $4H_2O\ (l) \rightarrow 4H_2O\ (g)$ $\Delta H_3 = 4(40.66) = 162.64$ kJ

Lo ponemos todo junto, recordando que aquellas entidades que aparezcan como reactivos en una reacción y como productos en otra, no aparecen en la reacción global.

$2\ N_2H_4\ (l) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2\ (g) + 4\ H_2O\ (l)$ $\Delta H_1 = -1230$ kJ

\+

$2\ N_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2O_5\ (s)$ $\Delta H_2 = -86$ kJ

\+

$4\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ H_2O\ (g)$ $\Delta H_3 = 162.64$ kJ

$2\ N_2H_4\ (l) + 7\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2O_5\ (s) + 4\ H_2O\ (g)$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (-1230) + (-86) + 162.64 = -1153.36 \text{ kJ}$$

Es fundamental notar que es importante el estado de agregación en el que se encuentren los reactivos y productos. Por ejemplo, no es lo mismo 4 moles de H_2O(l) que 4 moles de H_2O(g).



TE TOCA A TI:
La ley de Hess

La hidracina se utiliza como combustible porque reacciona exotérmicamente con el oxígeno de la siguiente forma,

$$N_2H_4\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2H_2O\ (g) \qquad \Delta H = -534\ kJ$$

Calcula el cambio en la entalpía para la reacción en la que se produce agua líquida en lugar de vapor de agua.

Entalpía de enlace

Los cambios químicos ocurren cuando se forman o se rompen los enlaces entre los átomos. Cada vez que se forma o se rompe un enlace, hay un cambio en la entalpía del sistema. Se conoce como **entalpía de enlace** al cambio en la entalpía que se produce cuando se rompe un enlace. La entalpía de enlace es siempre positiva, porque para romper enlaces siempre hay que darle energía al sistema.

La entalpía de enlace estándar del C-H en el metano, por ejemplo, es 438 kJ/mol, es decir, se mide el cambio de entalpía estándar de la reacción

$$CH_4\ (g) \rightarrow CH_3\ (g) + H\ (g) \qquad \Delta H^\circ = 438\ kJ/mol$$

Esto se mide por mol, con lo cual este valor es la energía necesaria para que se rompa un mol de enlaces C-H, o lo que es lo mismo, se rompan 6.02×10^{23} enlaces C-H. También se puede conocer la energía que se libera cada vez que se forma un mol de enlaces C-H, porque recuerda que si invertimos la reacción el valor del cambio en la entalpía es el mismo, pero con signo contrario, es decir,

$$CH_3\ (g) + H\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) \qquad \Delta H^\circ = -438\ kJ/mol$$

Para conocer la entalpía de enlace se mide la energía que se le tiene que dar al sistema para romper un cierto tipo de enlace, en cientos de compuestos distintos. La entalpía del enlace C-H se ha medido con los siguientes compuestos, entre otros: C_2H_6, CHF_3, $CHCl_3$, $CHBr_3$. Para todos ellos en fase gaseosa, la entalpía del enlace C-H es más o menos la misma.

De esta forma se tiene valores promedio de entalpía de enlace, como se reporta en la tabla 8.8.

Tabla 8.8
Entalpía de enlace promedio (en kJ/mol, medidas en fase gaseosa) para distintos tipos de enlaces.

	H−	C−	C=	C≡	N−	N=	N≡	O−	O=
H	436	413			391			463	
C	413	348	615	812	292	615	891	351	728
N	391	292	615	891	161	418	945		
O	463	351	728					139	498
S	339	259	477						
F	563	441			270			185	
Cl	432	328			200			203	
Br	366	276							
I	299	240							

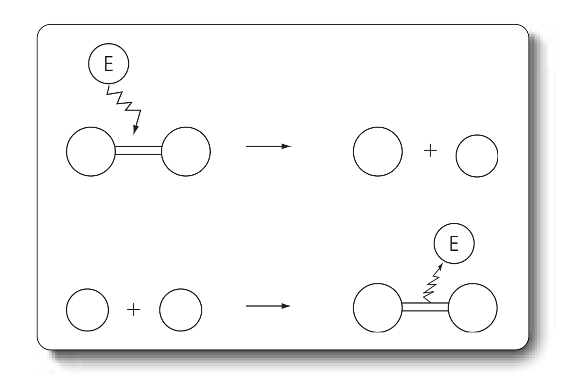
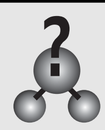


Figura 8.28
Para romper un enlace se necesita darle energía al sistema. Cuando se forma un enlace, se libera energía.

La entalpía de enlace se puede utilizar para estimar el cambio en la entalpía estándar de las reacciones en fase gaseosa. Se determinan los enlaces que se rompen y los enlaces que se forman durante la reacción. La entalpía de enlace se utiliza para estimar la energía necesaria para romper los enlaces. Para conocer la energía que se libera de la formación de cada enlace se utiliza la entalpía de enlace pero con signo contrario. (Ver figura 8.28).



¿COMO SE RESUELVE?:
Entalpía de enlace

Calcula la entalpía estándar de la siguiente reacción, a partir de los valores de entalpía de enlace

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2H_2O\,(l)$$

Determinamos los enlaces que se rompen. El H_2 está formado por un enlace sencillo H-H. De la tabla 8.8, sabemos que la entalpía de enlace es 436 kJ/mol. Debido al coeficiente estequiométrico sabemos que necesitamos dos moles de H_2, por lo que se rompen dos moles de enlaces H-H, con un cambio en la entalpía de enlace igual a 2(436) = 872 kJ.

El O_2 está formado por un enlace doble, O=O. De la tabla 8.8, observamos que la entalpía de enlace del O_2 es 498 kJ/mol. Sólo se tiene un mol de O_2, por lo que sólo se rompe un mol de enlaces dobles O=O.

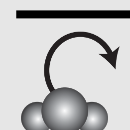
En total, se necesitan 872 + 498 = 1370 kJ para romper los enlaces en los reactivos.

Ahora analizamos los enlaces que se forman. Por cada molécula de agua se forman dos enlaces H-O. La formación de cada mol de enlaces H-O tiene un cambio en la entalpía igual a −463 kJ/mol (obtenemos este dato cambiando de signo a la energía del enlace O-H en la tabla 8.8). Como cada molécula de agua tiene dos enlaces O-H, tenemos −926 kJ por cada molécula de agua que se forma. Dado que se forman dos moles de moléculas de agua, tenemos que se liberan −1852 kJ.

El cambio total en la entalpía es la suma algebraica de lo que se requiere para romper y lo que se libera al formar todos los enlaces involucrados. En el ejemplo, se requieren 1370 kJ, se liberan −1852kJ, en total el cambio de entalpía es

$$1370\text{ kJ} - 1852\text{kJ} = -\ 482\text{ kJ/mol}$$

La reacción es, por tanto, exotérmica.



TE TOCA A TI:
Entalpía de enlace

Calcula el cambio en la entalpía estándar para la siguiente reacción, a partir de los valores de entalpía de enlace correspondientes

$$CH_4\,(g) + H_2O\,(g) \rightarrow CH_3OH\,(g) + H_2\,(g)$$

Entalpía y energía interna

La entalpía (H) y la energía interna (E) están relacionadas a través de la siguiente ecuación:

$$H = E + PV$$

donde P y V son la presión y el volumen, respectivamente. De acuerdo con esta relación, el cambio en la entalpía es

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

Para un proceso en el cual el volumen permanece constante, el trabajo es igual a cero. Se puede escribir la primera ley de la termodinámica, para el caso en el que el volumen no cambia como:

$$\Delta E = q + w = q + 0 = q \qquad \text{(a volumen constante)}$$
$$\Delta E = q_V \qquad \text{(a volumen constante)}$$

Habíamos establecido anteriormente que

$$\Delta H = q_p \qquad \text{(a presión constante)}$$

Estas expresiones son consistentes con la relación entre la energía y la entalpía, ya que podemos escribir, para un proceso a presión constante:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad \text{(a presión constante)}$$

Sustituimos ΔE de acuerdo con la primera ley de la termodinámica,

$$\Delta H = (q_p + w) + P\Delta V \qquad \text{(a presión constante)}$$

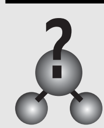
Sustituimos la expresión para el trabajo,

$$w = -P\Delta V$$
$$\Delta H = q_p - P\Delta V + P\Delta V = q_p \qquad \text{(a presión constante)}$$

La definición de la entalpía asegura que es una propiedad de estado y que la energía transferida en forma de calor, medida bajo una presión constante, es igual al cambio de entalpía.

La energía interna es una propiedad utilizada naturalmente cuando los procesos se llevan a cabo a volumen constante, porque el cambio en la energía interna es igual a la energía transferida en forma de calor, medida a volumen constante.

En el laboratorio es más usual mantener la presión constante que el volumen constante, por lo que la entalpía es una propiedad más utilizada que la energía interna.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Entalpía y energía interna

El cambio de entalpía estándar es –110.5 kJ/mol, para la reacción de combustión de un mol de grafito para obtener monóxido de carbono gaseoso. ¿Cuál es el valor del cambio en la energía interna del sistema?

Lo primero que escribimos es la reacción de combustión del carbono grafito, para obtener monóxido de carbono gaseoso

$$\text{C (s, grafito)} + \tfrac{1}{2}\,O_2\text{ (g)} \rightarrow \text{CO (g)} \qquad \Delta H^\circ = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

Para conocer el cambio en la energía interna utilizamos la relación siguiente,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

o bien,

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV)$$

Ahora hacemos las siguientes consideraciones. El carbono grafito es un sólido, por lo que su contribución al cambio en el volumen será mínima y no la vamos a considerar. Podemos suponer que un gas obedece la ley del gas ideal,

$$PV = nRT$$

y por tanto, si la temperatura es constante

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n_g$$

En esta ecuación, Δn_g es el cambio en la cantidad de gas presente, es decir,

Δn_g = moles totales de gas en los productos – moles totales de gas en los reactivos

$$\Delta n_g = 1 \text{ mol} - {}^1/_2 \text{ mol} = {}^1/_2 \text{ mol}$$

La temperatura es 25°C (298K), con lo cual

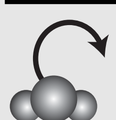
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n_g = (8.315 \text{ kJ/molK})(298\text{K})({}^1/_2 \text{ mol}) = 1.24 \times 10^3 \text{ J} = 1.24 \text{ kJ}$$

Con lo cual,

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) = -110.5 - (1.24) = -111.7 \text{ kJ}$$

Del ejemplo anterior se puede observar que el cambio en la entalpía y el cambio en la energía interna son similares. Si durante el proceso no participan un gas (sólo sólidos y líquidos), o bien la cantidad de gas no cambia durante la reacción, el cambio en la entalpía es igual al cambio en la energía interna, porque el cambio en el volumen es tan pequeño que se puede considerar igual a cero, con lo cual

$$\Delta H = \Delta E + \underset{0}{P\Delta V} \qquad \Delta H = \Delta E \quad \text{(a presión constante)}$$



TE TOCA A TI:
Entalpía y energía interna

Calcula el cambio en la energía interna de vaporización de un mol de CCl_4. La temperatura es la temperatura normal de ebullición (349.9 K). Compara el cambio en la energía interna con el valor del cambio en la entalpía de vaporización (ΔH_{evap}=30 kJ) a la misma temperatura.

Carbohidratos, grasas y proteínas

Toda la energía que necesitamos los seres vivos proviene de la energía solar. Los azúcares o carbohidratos se producen al captar las plantas la energía del Sol . Durante la fotosíntesis se sintetiza la glucosa como primer producto a partir de CO_2, H_2O y energía solar. Las grasas y las proteínas que se sintetizan en las plantas, también provienen del CO_2 y el H_2O, pero para que un vegetal sintetice grasas y proteínas, primero es necesario sintetizar a la glucosa. Los organismos animales convierten a esta molécula en CO_2 y H_2O, con lo cual pueden transformar la energía de los enlaces químicos de la glucosa en las diversas formas de energía necesarias para vivir. (Ver figura 8.29).

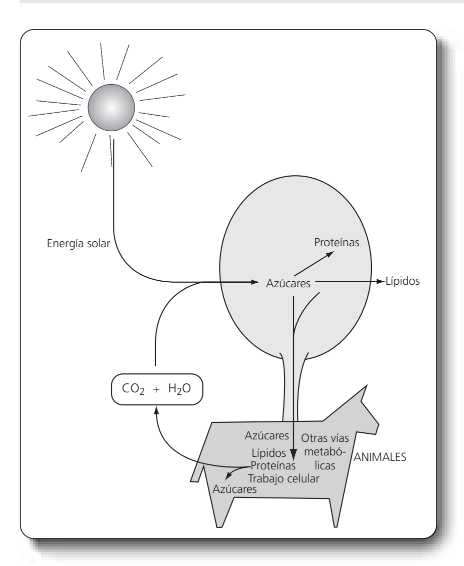


Figura 8.29
El ciclo de la energía.

En particular, los seres humanos consumimos tres tipos de alimentos: los carbohidratos, las grasas y las proteínas. Con cualesquiera de ellos, la energía química de los compuestos se transforma en las distintas formas de energía que necesitamos.

Los carbohidratos están formados por tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno. Se les llama carbohidratos porque en un principio se pensó que eran compuestos que contenían carbono y moléculas de agua (carbo-hidrato). Después de descubrió que no es así, ya que la molécula de agua no existe como tal en estos compuestos, pero su composición es siempre de una molécula de agua por cada átomo de carbono $(CH_2O)_n$.

Los carbohidratos son la principal fuente de energía proveniente del alimento. Son imprescindibles en la dieta diaria, ya que entre el 65 y el 80% de la energía que requerimos proviene de ellos. Se presentan en forma de azúcares o sacáridos. Existen los monosacáridos o azúcares simples que contienen una sola molécula (ver figura 8.30); los disacáridos, con dos moléculas (ver figura 8.31), o los polisacáridos, con varias moléculas combinadas de distintas formas (ver figura 8.32). Los polisacáridos se consideran polímeros formados por moléculas de azúcares simples.

Cadena Anillo

Figura 8.30
Las moléculas más comunes de monosacáridos contienen cinco o seis átomos de carbono. La glucosa y la fructuosa son ejemplos de monosacáridos. La glucosa y casi todos los monosacáridos existen en forma de cadena o en forma de anillo.

Glucosa $C_6H_{12}O_6$ + Fructosa $C_6H_{12}O_6$ ⟶ Sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ + Agua H_2O

Figura 8. 31
La sacarosa o azúcar de mesa $(C_{12}H_{22}O_{11})$ es un disacárido que se forma a partir de la fructosa y de la glucosa

Almidón Celulosa

Figura 8.32
Representación del almidón y de la celulosa

Glicerol Ácido palmítico Gliceriltripalmitato (grasa típica)

Figura 8.33
Fórmula del glicerol $(CH_2OH-CHOH-CH_2OH)$ y de su combinación con los ácidos grasos.

El almidón, que se encuentra en el pan, los cereales, la pasta y las papas, así como la celulosa, que es parte del material fibroso o leñoso de plantas y árboles, son polisacáridos formados con moléculas de glucosa. La diferencia entre ellos es el arreglo estructural (ver figura 8.32) Debido a la estructura del almidón, los seres humanos pueden obtener energía de dicho polisacárido, pero no de la celulosa.

Durante el metabolismo el almidón se convierte en glucosa $(C_6H_{12}O_6)$. Para obtener energía, la glucosa reacciona con el oxígeno y produce CO_2 y agua,

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Esta reacción se conoce como la combustión metabólica de la glucosa. La combustión metabólica de un gramo de glucosa proporciona 15.5 kJ de energía al organismo..

La glucosa se produce en las plantas verdes durante la fotosíntesis, mediante la siguiente reacción global.

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O + 2870\ kJ \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$$

Con las moléculas de glucosa las plantas forman almidón, para almacenar energía, y celulosa, que se convierte en parte de la estructura de la planta.

Las grasas o lípidos son compuestos químicos derivados del glicerol y los ácidos grasos. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos con una larga cadena de hidrocarburo (ver figura 8.33). Se encuentran en el aceite, la mantequilla, la margarina, la crema, la leche, la carne y el pescado. Los lípidos se distribuyen por todo el organismo y se acumulan alrededor del corazón, el bazo y los riñones, para protegerlos. La grasa depositada bajo la piel es útil para aislarnos térmicamente y resistir los cambios súbitos de temperatura. Cuando el cuerpo necesita energía, la obtiene de los lípidos almacenados.

Al igual que los carbohidratos, las grasas contienen carbono, hidrógeno y oxígeno. La diferencia es que contienen menos oxígeno y más del doble de energía almacenada que los carbohidratos.

Los lípidos en el organismo se convierten en glicerol y ácidos grasos (el más común es el ácido palmítico) La oxidación metabólica de los ácidos grasos proporciona mucha energía. Cada gramo de ácido palmítico, por ejemplo, libera 39 kJ durante su combustión.

La tercera fuente de energía del organismo la constituyen los aminoácidos, que son los componentes esenciales de las proteínas. Las proteínas son polímeros construidos con aminoácidos. Todos los aminoácidos contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Algunos contienen además azufre. Para formar las proteínas, los aminoácidos se unen a través de un enlace peptídico, como se observa en la figura 8.34.

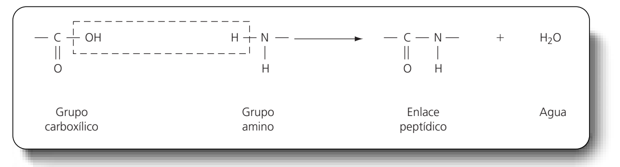
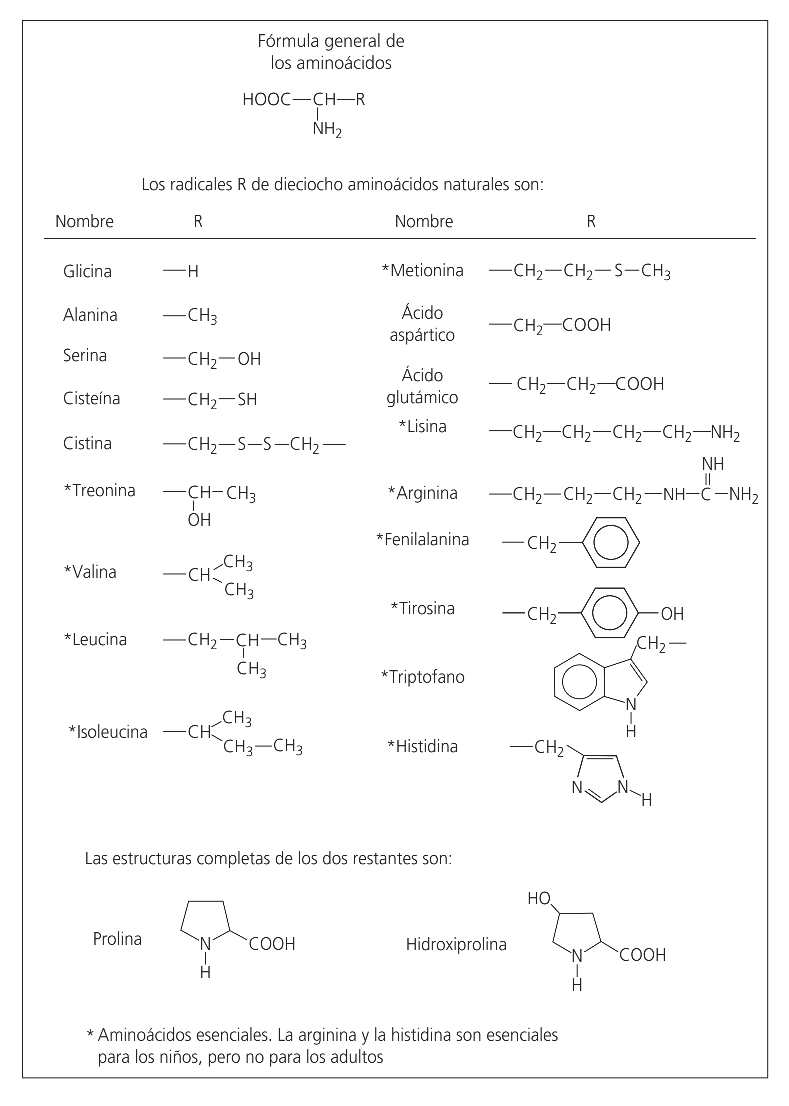


Figura 8.34
Formación del enlace peptídico

En casos de necesidad energética, el organismo puede oxidar aminoácidos. Por ejemplo, un gramo de alanina ($C_3H_7O_2N$) proporciona 9.5 kJ.

Tabla 8.9
Existen 20 aminoácidos esenciales.



Fórmula general de los aminoácidos

HOOC—CH(NH₂)—R

Los radicales R de dieciocho aminoácidos naturales son:

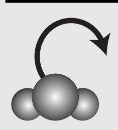
Nombre	R	Nombre	R
Glicina	—H	*Metionina	$—CH_2—CH_2—S—CH_3$
Alanina	$—CH_3$	Ácido aspártico	$—CH_2—COOH$
Serina	$—CH_2—OH$	Ácido glutámico	$—CH_2—CH_2—COOH$
Cisteína	$—CH_2—SH$	*Lisina	$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$
Cistina	$—CH_2—S—S—CH_2—$	*Arginina	$—CH_2—CH_2—CH_2—NH—C(=NH)—NH_2$
*Treonina	$—CH(OH)—CH_3$	*Fenilalanina	$—CH_2—C_6H_5$
*Valina	$—CH(CH_3)_2$	*Tirosina	$—CH_2—C_6H_4—OH$
*Leucina	$—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$	*Triptofano	$CH_2—$ (indol)
*Isoleucina	$—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	*Histidina	$—CH_2—$ (imidazol, N, N—H)

Las estructuras completas de los dos restantes son:

Prolina — (anillo con N—H) COOH

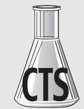
Hidroxiprolina — HO (anillo con N—H) COOH

* Aminoácidos esenciales. La arginina y la histidina son esenciales para los niños, pero no para los adultos



TE TOCA A TI:
Grupos funcionales

Identifica y clasifica los grupos funcionales en los compuestos que aparecen en la tabla y las ilustraciones anteriores.



CTS Salud:
Desnutrición, sobrepeso y anorexia

En el mundo existe una repartición desigual de la comida. Mientras que en los países del denominado "Sur" decenas de millones niños mueren por desnutrición anualmente, en Estados Unidos de Norteamérica se estima que el 30% de la población tiene un sobrepeso.

Para no tener sobrepeso y no llegar a la desnutrición se requiere un balance entre la energía que se consume y la energía que se gasta en las diversas actividades diarias. Se recomienda que un 60% de la energía alimenticia provenga de los carbohidratos.

Cuando nos alimentamos con más carbohidratos de los necesarios, una parte se almacena en el hígado y los músculos en forma de glicógeno (un almidón producido por los animales). El exceso se convierte en grasa (lípidos) y se almacena en el tejido adiposo, con lo que puede venir un sobrepeso. Cuando hay dietas bajas en carbohidratos, al no haber carbohidratos como recurso energético, se utilizan los lípidos, con lo que se reduce el tejido adiposo. Así funcionan la mayoría de las dietas para adelgazar.



Figura 8.35a
La anorexia y la obesidad son enfermedades relacionadas con la alimentación

La comida es la fuente principal de energía de los seres humanos. Las moléculas de los alimentos son el combustible que se quema en el cuerpo con el fin de suministrar la energía necesaria para todas las actividades. Además, con las moléculas de los alimentos el cuerpo se construye y se reconstruye, De esta forma, células nuevas, sangre y ciertos tejidos corporales se reemplazan constantemente. Casi cualquier alimento puede suministrar energía.

Las personas que no ingieren suficiente alimento tienen muy poco combustible para quemar. A esto se le llama desnutrición. La desnutrición generalmente se presenta en familias con bajos recursos económicos, pero también se puede dar en personas que tienen una enfermedad conocida como anorexia. La anorexia es una enfermedad psicológica. Las personas que la tienen se observan a sí mismas y se consideran siempre gordas. En la figura 8.35a se encuentra una mujer que tenía esta enfermedad, cuando había llegado al límite del deterioro. Ya no podía levantarse ni caminar, tenía serios trastornos en la menstruación, sólo tomaba agua y aún así, seguía observándose al espejo y se imaginaba como una persona gorda.

En los casos de desnutrición extrema como éste, el organismo, para sobrevivir, utiliza las moléculas del cuerpo para obtener energía. De esta forma mantiene la temperatura corporal y las funciones esenciales para subsistir. En pocas palabras, en estos casos el organismo se consume a sí mismo hasta que se aniquila.



Figura 8.35b

En la figura 8.35b también se encuentra una persona que presenta obesidad. En estos casos se habla de una mala nutrición, porque por lo general estas personas no reciben todas las sustancias que se necesitan para la construcción y la reconstrucción del organismo. Personas como la de la foto suelen tener un alto contenido de grasas en el cuerpo. Aquí el problema no es la falta de combustible para quemar, sino el exceso de grasas que puede resultar muy peligroso ya que éstas, asociadas con el colesterol, se depositan en el sistema circulatorio, producen el endurecimiento de las arterias y reducen su diámetro efectivo. Si esto ocurre en el músculo del corazón se presentan los ataques cardíacos. Esta es la enfermedad llamada arteriosclerosis.

ESPONTANEIDAD

Uno de los principales objetivos de la química y la termodinámica es el de poder predecir las reacciones que se van a llevar a cabo. La termodinámica es importante porque nos dice qué proceso físico o químico puede ocurrir. Lo que la termodinámica indique que es viable es algo que podría pasar, sin importar el tiempo que ello tome.



Figura 8.36
La termodinámica dice que el carbono grafito es la forma estable del carbono en condiciones estándar. Eso significa que los diamantes se volverán grafito. ¡Oh desilusión! No tanta porque eso, posiblemente tardará siglos en ocurrir.

Hay una serie de procesos espontáneos[3] conocidos. La ropa mojada colgada se seca, las cosas caen, el hielo se derrite a temperatura ambiente, la vida tiene un curso natural, y de las semillas crecen plantas que a su vez dan flores. De la misma forma, hay reacciones espontáneas. Las reacciones espontáneas son aquellas que pueden ocurrir, bajo ciertas condiciones, sin ninguna ayuda. Muchas reacciones que conoces son espontáneas. Por ejemplo, la combustión del gas de la estufa. Una vez encendido, el gas se sigue quemando sin ninguna ayuda. La combustión del gas natural es una reacción espontánea y exotérmica.

No sólo las reacciones exotérmicas son espontáneas. Por ejemplo, el agua de la ropa mojada se evapora cuando dejas la ropa colgada el suficiente tiempo. El proceso que ocurre es que el agua líquida pasa a agua en estado gaseoso, para lo cual necesita energía, y por tanto es endotérmico. En este caso, como en muchos otros, el proceso es endotérmico



Figura 8.37
La combustión de una vela es espontánea y exotérmica, una vez que la vela está encendida

[3] Proceso espontáneo no significa inmediato. Espontáneo aquí significa permitido.



Figura 8.38
El agua de los charcos se evapora de manera espontánea. Este es un proceso espontáneo y endotérmico.

y espontáneo. En el DESCÚBRELO TÚ: ¿Se enfría o se calienta?, realizaste una reacción espontánea y endotérmica.

Si tanto las reacciones exotérmicas como las endotérmicas pueden o no ser espontáneas, entonces no es sólo la entalpía la que marca el rumbo natural. Tampoco es sólo la energía la que da la pauta. ¿Qué es entonces lo que nos falta para predecir la espontaneidad de las reacciones y los procesos?

Lo que falta para predecir la espontaneidad es utilizar la segunda ley de la termodinámica. Recordemos que la **segunda ley de la termodinámica** establece que en los procesos espontáneos se pasa de estados de menor entropía a estados de mayor entropía. La entropía del Universo aumenta en el transcurso de todo proceso natural.

Para poder predecir si las reacciones serán espontáneas o no, se necesita considerar los cambios en la entalpía y los cambios en la entropía de los sistemas. Observa la información de la tabla 8.10. Si ΔH es negativa (exotérmica) y ΔS es positiva, la reacción será siempre espontánea. Cuando ΔH es positiva (endotérmica) y ΔS negativa, la reacción será siempre no espontánea.

La pregunta ahora es ¿qué pasa cuando ΔH es positiva (endotérmica) y se tiene un valor de ΔS también positivo? Pongamos un ejemplo. Fundir un cubo de hielo es un proceso endotérmico, ΔH es positivo. Para este proceso ΔS es también positivo, porque el hielo es un sistema sólido donde existe menos dispersión energética que en el agua líquida. Entonces, ¿fundir un hielo es un proceso espontáneo o no?

Tabla 8.10
Factores que determinan la espontaneidad.

Factor	Signo	Espontaneidad
ΔH	−	Las reacciones exotérmicas tienden a ser espontáneas.
ΔS	+	Las reacciones que incrementan la dispersión de la energía tienden a ser espontáneas.
ΔH	+	Las reacciones endotérmicas tienden a ser no espontáneas.
ΔS	−	Las reacciones en las que decrece la dispersión de la energía tienden a ser no espontáneas.



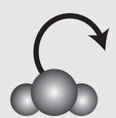
Figura 8.39
Cuando un hielo se funde el proceso es endotérmico y siempre se pasa de un sistema de menor dispersión energética a uno con mayor dispersión.

Si vives en un país tropical lo más probable es que tu respuesta sea que sí, pero si te encuentras en países donde el clima es extremoso lo más probable es que contestes que depende de la temperatura. En efecto, la espontaneidad del proceso de fundir el hielo depende de la temperatura. A presión atmosférica y temperaturas por debajo de 0°C, el hielo no se funde de manera espontánea. A 25°C y presión atmosférica, el hielo se funde espontáneamente. Bajo cualquiera de las dos condiciones, el proceso siempre es endotérmico, y siempre se va de un estado con menor dispersión energética (hielo) a uno con mayor dispersión (el agua líquida). Cuando la temperatura es baja, predomina la entalpía para determinar la espontaneidad. A temperaturas altas, impera la entropía en la espontaneidad.

La temperatura también juega un papel importante en los procesos donde ΔH y ΔS son los dos negativos. Estos procesos son espontáneos a bajas temperaturas y no espontáneos a temperaturas altas, porque la entalpía domina la espontaneidad a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas altas predomina la entropía y el proceso es no espontáneo.

Un ejemplo de este tipo de procesos es la cristalización de una disolución saturada de una sal. La formación de una red cristalina de iones es un proceso exotérmico, pues se li-

bera energía en forma de calor al maximizar las atracciones electrostáticas entre los iones de carga opuesta, por tanto, el ΔH es negativo. El ΔS es negativo porque el sistema pasa de haber estado formado por iones relativamente libres dentro de un disolvente, a iones perfectamente ordenados dentro de un cristal, es decir, con menor dispersión de la energía. Efectivamente, la cristalización se favorece a bajas temperaturas y se inhibe si la temperatura es alta.



TE TOCA A TI:
Entalpía y entropía

a) Explica la condensación espontánea del vapor de agua a temperaturas por debajo de los 100°C a presión atmosférica, basándote en los criterios de entalpía y entropía.

b) Explica el proceso de cocer un huevo a presión atmosférica, basándote en los criterios de entalpía y entropía.

La energía libre de Gibbs

La entalpía y la entropía parecen ir de la mano a la hora de predecir la espontaneidad de los procesos y las reacciones. Si esto es así, ¿no habrá alguna cantidad que las relacione? La respuesta es que sí. La energía libre de Gibbs,[4] o simplemente la energía libre, simbolizada como G, es la cantidad que se define para considerar las contribuciones relativas de la entropía y la entalpía, con el objeto de predecir la espontaneidad bajo ciertas condiciones.

Por definición, la energía libre de Gibbs es igual a la entalpía menos T veces la entropía:

$$G = H - TS$$

El cambio en la energía libre depende tan sólo de las condiciones iniciales y finales (es una propiedad de estado del sistema), es decir, es la diferencia entre la cantidad inicial y la final,

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial}$$

En una reacción, se puede escribir el cambio en la energía libre como

$$\Delta G = G_{productos} - G_{reactivos}$$

Para todas las reacciones espontáneas, ΔG tiene que ser negativo, con lo cual $G_{productos}$ será menor que $G_{reactivos}$.

El cambio en la energía libre, de los procesos que ocurren a temperatura y presión constante, está en función de la entalpía, la entropía y la temperatura (en Kelvin), de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Esta expresión está definida para procesos que ocurren a presión y temperatura constantes.

La espontaneidad de las reacciones y los procesos va a depender del signo de ΔH, el signo de ΔS y el valor de la temperatura.

[4] Josiah Willard Gibbs (1839-1903) físico estadounidense, fue uno de los fundadores de la termodinámica.

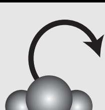
> El cambio en la **energía libre**, DG, de los procesos que ocurren a temperatura y presión constante, predice la espontaneidad de los procesos. Los procesos espontáneos son aquellos que tienen DG , 0.

Para que esto quede más claro, volvamos al ejemplo del hielo que se funde y analicémoslo con esta ecuación. Decíamos que el proceso es siempre endotérmico (hay que darle energía al sistema, ΔH es positivo) y siempre se pasa de un sistema de menor dispersión energética a uno con mayor dispersión (ΔS es positivo). Cuando la temperatura es menor a 0°C, el hielo no se funde espontáneamente. El término $T\Delta S$ es menor que ΔH, y como ΔH es positiva, ΔG también es positiva. La energía libre indica que la fusión del hielo no es espontánea a temperaturas menores a 0°C. Conforme la temperatura aumenta, $T\Delta S$ es cada vez mayor hasta que llega un momento en el que supera el valor de ΔH. Cuando $T\Delta S$ es mayor que ΔH, ΔG es negativa y el proceso es espontáneo, de esta forma la temperatura es la que determina la espontaneidad.

Las reacciones exotérmicas, (ΔH negativa) que además tienen un valor de ΔS positivo, son espontáneas a cualquier temperatura, porque ΔG es siempre negativa. Aquellas reacciones endotérmicas (ΔH es positivo) cuyo valor de ΔS sea negativo, nunca serán espontáneas, no importa el valor de la temperatura, porque ΔG será siempre positivo. En la tabla 8.11 se resumen las características de ΔG basadas en los signos de ΔH y ΔS, y se indican los efectos de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones.

Tabla 8.11
La energía libre para predecir la espontaneidad.

ΔH	Δ*S*	Δ*G* < 0 espontáneo	Δ*G* < 0 no espontáneo
−	+	El proceso es espontáneo a cualquier temperatura	
+	−		El proceso es no espontáneo a cualquier temperatura
+	+	Alta T	Baja T
−	−	Baja T	Alta T



TE TOCA A TÍ:
Energía libre y espontaneidad

1. La conversión de oxígeno en ozono es siempre no espontánea. Indica el signo de ΔS y ΔH para esta reacción.
2. Explica en términos de ΔS, ΔH y ΔG, por qué la conversión de ozono en oxígeno es espontánea a cualquier temperatura.
3. En la tabla 8.12 se presentan los datos termodinámicos para la precipitación de las sales que se indican. La reacción se puede representar en general como:

$$\text{Sal (ac)} \rightarrow \text{Sal (s)}$$

Indica para cada caso si la sal es espontáneamente soluble en agua o no. Analiza para cada sal, si un aumento en la temperatura favorece o desfavorece su solubilidad.

Tabla 8.12
Datos termodinámicos estándar en kJ/mol para la precipitación de las siguientes sales.

Sal	Δ*G*°	Δ*H*°	−*T*Δ*S*°
$Be(OH)_2$	−121	−31	−90
$KClO_4$	−12	−51	39
$Mg(NO_3)_2$	89	85	4
$Al_2(SO_4)_3$	96	338	−241
$SrSO_4$	−34	9	−43
$BaSO_4$	−50	−19	−31

En un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constante, el cambio en la energía libre predice la espontaneidad de las reacciones como se resume en la tabla 8.13. Cuando el cambio en la energía libre es cero, el sistema se encuentra en equilibrio y no se produce ningún cambio.

Es importante resaltar que, al igual que ocurre con la entalpía, el signo de ΔG cambia cuando la reacción se invierte.

Tabla 8.13
Condiciones de espontaneidad y equilibrio, de acuerdo con ΔG.

$\Delta G < 0$	La reacción es espontánea en la dirección en la que está escrita.
$\Delta G > 0$	La reacción es no espontánea en la dirección en la que está escrita. Es espontánea en la dirección inversa.
$\Delta G = 0$	El sistema está en equilibrio. No hay cambio.

Cambio en la energía libre de reacción

El cambio en la energía libre de reacción, en condiciones estándar (ΔG°_{rxn}) es el cambio en la energía libre de una reacción cuando ocurre bajo condiciones estándar, es decir, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar. En la tabla 8.14 se resumen las convenciones utilizadas para los estados estándar.

Tabla 8.14
Convenciones para definir el estado estándar.

Estado de la materia	Estado estándar
Gas	1 atm de presión
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos	ΔG_f° (elemento) = 0
Solución	Concentración 1 M

> La **energía libre estándar de reacción** se refiere al cambio en la energía libre de una reacción que se lleva a cabo bajo condiciones estándar, cuando reactivos y productos se encuentran en su estado estándar.

Para calcular ΔG°_{rxn} tomemos la ecuación general:

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

El cambio en la energía libre estándar para esta reacción será

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [c\,\Delta G^\circ_f(C) + d\,\Delta G^\circ_f(\mathrm{D})] - [\,a\,\Delta G^\circ_f(A) + b\,\Delta G^\circ_f(B)]$$

Esta ecuación se puede escribir de manera general como:

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \sum n\,\Delta G^\circ{}_f\,(productos) - \sum m\,\Delta G^\circ{}_f\,(reactivos)$$

donde n y m son los coeficientes estequiométricos. El término ΔG°_f es el cambio en la energía de formación estándar de un compuesto.

Cambio en la energía de formación estándar

El cambio en la energía de formación estándar es el cambio en la energía libre cuando un mol de compuesto se forma a partir de sus elementos en estado estándar.

> La energía de formación estándar se refiere al cambio en la energía libre cuando se forma un mol de compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.

Como ejemplo analicemos la combustión del grafito.

$$C\ (s,\ grafito) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$$

El cambio en la energía libre estándar es

$$\Delta G°_{rxn} = [\Delta G°_f (CO_2)] - [\Delta G°_f (C\ (s,\ grafito)) + \Delta G°_f (O_2)]$$

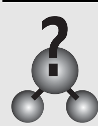
Igual que en el caso de la entalpía estándar de formación, la energía libre de formación estándar para cualquier elemento es su estado estable es cero.

$$\Delta G°_f (C\ (s,\ grafito)) = 0 \qquad \Delta G°_f (O_2) = 0$$

En este caso, el cambio en la energía libre estándar de la reacción es numéricamente igual a la energía libre de formación estándar.

$$\Delta G°_{rxn} = \Delta G°_f (CO_2)$$

Observa que las unidades de $\Delta G°_{rxn}$ son kJ, mientras que $\Delta G°_f$ está en kJ/mol. Recuerda que la ecuación está multiplicada por el coeficiente estequiométrico en moles (en este caso es 1) con lo cual las unidades son correctas. En el apéndice 4 se listan valores de $\Delta G°_f$ para distintos compuestos.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Cambio en la energía libre estándar de reacción

Calcula los cambios en la energía libre estándar de la siguiente reacción a 25°C.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

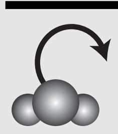
Escribimos la ecuación para el cambio en la energía libre estándar

$$\Delta G°_{rxn} = [\Delta G°_f (CO_2\ (g)) + 2\Delta G°_f (H_2O\ (l))] - [\Delta G°_f (CH_4\ (g)) + 2\ \Delta G°_f (O_2)]$$

Del Apéndice 4 se toman los valores necesarios, con lo cual

$$\Delta G°_{rxn} = [(1\ mol)\ (-394.4\ kJ/mol) + (2\ mol)\ (-237.2\ kJ/mol)] - [(1\ mol)\ (-50.8\ kJ/mol) + (2\ mol)\ (0\ kJ/mol)]$$

$$\Delta G°_{rxn} = -818.0\ KJ/mol$$



TE TOCA A TI:

Cambio en la energía libre de reacción

Calcula los cambios en la energía libre estándar de las siguientes reacciones a 25°C.

$$2MgO\ (s) \rightarrow 2Mg\ (s) + O_2(g)$$

$$2C_2H_6\ (g) + 7O_2\ (g) \rightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr\ (g)$$

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Trabajo y calor

1. Un gas confinado en un cilindro ocupa un volumen de 2.5 L y ejerce una presión de 1 atm. La presión externa es también de 1 atm. El gas se calienta de tal forma que la presión interna permanece constante, pero el gas se expande hasta ocupar un volumen de 4.3 L. Calcula el trabajo que realiza el gas en Joules.

2. Se tienen 2.00 L de un gas confinados en un cilindro, donde se enfrían lentamente a presión constante e igual a 1 atm. El trabajo que se realiza durante este proceso es igual a 81.0 J. Explica, ¿el gas hace el trabajo sobre el sistema o se hace trabajo sobre el gas? Calcula el volumen final del gas.

3. Un automóvil de ocho cilindros, con 5.8 L de cilindrada, tiene una relación de compresión 8:1. Esto quiere decir que el volumen cambia de 0.8 a 0.1 L en cada revolución. Evalúa el trabajo que hace cada cilindro y el trabajo total que hace el motor en una revolución.

4. Considera el trabajo que efectúa cada cilindro del problema anterior y calcula la cantidad de calor que habría que suministrarle al sistema para que no cambiase su energía. Si se le suministran 2125.47 J a cada cilindro en cada revolución ¿cuál es el resultado del proceso? Explica, ¿por qué es necesario enfriar el motor del automóvil?

5. Calcula la cantidad de calor que se requiere para elevar 30°C la temperatura de 100.0 kg de una lámina de hierro.

6. Explica por qué, en la playa, la arena blanca está menos caliente que la arena café y que la arena negra.

7. Explica por qué la arena está más caliente que el agua de mar, si las dos están en la misma zona y reciben la misma cantidad de calor del Sol.

8. Una pieza de hierro de 250.0 mg se calienta hasta una temperatura de 100°C. A continuación se sumerge en 10.0 g de agua cuya temperatura es de 10°C. Calcula la temperatura de equilibrio.

9. Las quemaduras sobre la piel causadas por vapor de agua a 100°C son mucho más severas que las causadas por agua líquida a 100°C. ¿Podrías proponer una explicación?

10. Un ascensor cae desde el octavo piso de un edificio hasta la planta baja. La altura de cada piso es de 3.0 m. El ascensor lleva 7 personas que pesan, en promedio, 75 kg cada una, y el ascensor pesa 700 kg. ¿Qué calor se desarrolla en la planta baja al caer el ascensor?

11. Calcula el calor requerido para cambiar 2500 g de agua líquida cuya temperatura es 100°C, en vapor de agua a la misma temperatura.

12. Calcula el calor requerido para fundir 20 g de hielo, manteniendo la temperatura constante e igual a 0°C.

13. ¿Cuánto calor se libera cuando 20 g de vapor de agua a 100°C se condensan para dar 20 g de agua líquida a 100°C?

14. Cuando se agrega líquido destapa caños al agua, ésta se calienta. Clasifica la reacción como endotérmica o exotérmica, define al sistema y los alrededores e indica la dirección de transferencia de calor.

Capacidad calorífica

15. ¿Cuál de los siguientes ejemplos tiene mayor capacidad calorífica específica, 1 kg de agua ó 2 kg de agua? Justifica tu respuesta.

16. Un pedazo de cinc de 60.0 g y que está a 20°C se sumerge en 200 g de agua a 100°C. ¿Cuál esperas que sea la temperatura final del agua y cuál la del pedazo de cinc? Si sabes que la capacidad calorífica específica del cinc es 0.389 $JK-^{1}g-^{1}$ y la del agua a 100°C es 4.22 $JK^{-1}g^{-1}$, calcula la temperatura final del pedazo de cinc y del agua.

17. Se colocan en un recipiente aislado 20 g de balines de hierro a 92°C y se mezclan con 20 g de agua a 20°C. ¿Cuál esperas que sea la temperatura final del agua y cuál la de los balines de hierro? La capacidad calorífica del agua es diez veces mayor que la del hierro. Con esta información, calcula la temperatura final del sistema.

Entalpía

18. Cuando se agrega cal al agua para fabricar cemento, la temperatura se eleva porque ocurre la siguiente reacción:

$$Ca(OH)_2\ (s) \rightarrow Ca^{+2}\ (ac) + 2OH^-\ (ac)$$

Determina el signo del cambio de entalpía para este proceso.

19. Los cambios de entalpía de las siguientes reacciones se miden cuando el número de moles que reacciona y se forma corresponde a los coeficientes estequiométricos. Utiliza esta información para calcular el cambio de entalpía de las siguientes reacciones, cuando se produce 1.00 g de cada uno de los productos.

a) $4Na\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2Na_2O\ (s)$ $\Delta H = -828$ kJ
b) $Ca\ (s) + Br_2\ (l) \rightarrow CaBr_2\ (s)$ $\Delta H = -683$ kJ
c) $4Li\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2Li_2O\ (s)$ $\Delta H = -1196$ kJ
d) $Ca\ (s) + Cl_2\ (l) \rightarrow CaCl_2\ (s)$ $\Delta H = -796$ kJ
e) $Ca\ (s) + F_2\ (l) \rightarrow CaF_2\ (s)$ $\Delta H = -1220$ kJ
f) $2\ Cs\ (s) + I_2\ (l) \rightarrow 2CsI\ (s)$ $\Delta H = -693$ kJ
g) $4\ Cr\ (s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2Cr_2O_3\ (s)$ $\Delta H = -2279$ kJ

20. Los cambios de entalpía de las siguientes reacciones se miden cuando el número de moles que reacciona y se forma corresponde a los coeficientes estequiométricos. Utiliza esta información para calcular el cambio de entalpía de las siguientes reacciones, cuando se consume 1.00 g de cada uno de los reactivos.

a) $CaMg(CO_3)_2\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + MgO\ (s) + 2\ CO_2\ (g)$ $\Delta H = +302$ kJ
b) $6\ Fe_2O_3\ (s) \rightarrow 4\ Fe_3O_4\ (s) + O_2\ (g)$ $\Delta H = +472$ kJ
c) $2\ NaHSO_4\ (s) \rightarrow 2\ NaOH\ (s) + 2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g)$ $\Delta H = +806$ kJ
d) $MgCl_2\ (s) \rightarrow Mg\ (s) + Cl_2\ (g)$ $\Delta H = +641$ kJ

21. Predice el signo del cambio de entalpía de los siguientes cambios de fase:

a) $H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)$
b) $Cl_2\ (g) \rightarrow Cl_2\ (l)$
c) $Br_2\ (g) \rightarrow Br_2\ (s)$
d) $Hg\ (l) \rightarrow Hg\ (s)$
e) $CO_2\ (s) \rightarrow CO_2\ (g)$
f) $OsO_4\ (g) \rightarrow OsO_4\ (l)$
g) $CaCl_2\ (g) \rightarrow CaCl_2\ (s)$

22. El cambio de entalpía de la siguiente reacción es 1.88 $kJmol^{-1}$.

$$C\ (s,\ grafito) \rightarrow C\ (s,\ diamante)$$

Utiliza esta información para explicar qué genera más calor cuando se quema, 1 kg de grafito o 1 kg de diamante. Explica tu respuesta.

23. La entalpía de formación del CsO_2 (s) es –266.1 kJ. Sin embargo, cuando 1 mol de cesio líquido reacciona con oxígeno para dar el mismo producto, el cambio de entalpía es –268.8 kJ. Con esta información, determina el cambio de entalpía para el cambio de cesio líquido a cesio sólido.

24. Utiliza la siguiente información para calcular el cambio de entalpía para el proceso $4P\ (l) \rightarrow P_4\ (g)$

$P_4\ (g) + 5O_2\ (g) \rightarrow P_4O_{10}\ (s)$ $\Delta H = -3035.7$ kJ
$P_4O_{10}\ (s) \rightarrow 4P\ (l) + 5O_2\ (g)$ $\Delta H = +2977.0$ kJ

25. Calcula el cambio de entalpía de azufre rómbico a azufre monoclínico, sabiendo que el cambio de entalpía en la combustión del azufre rómbico es igual a –9.293 kJg^{-1}, y para el azufre monoclínico es –9.376 kJg^{-1}.

26. Cuando la glucosa reacciona con oxígeno se produce dióxido de carbono y agua, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l) \qquad \Delta H = -2820\ kJ$$

Considera que una persona que pesa 60 kg se come un dulce que contiene 15 g de glucosa. La persona es principalmente agua, con una capacidad calorífica específica igual a $4.18JK^{-1}g^{-1}$. Si toda la glucosa reacciona con el oxígeno, y todo el calor producido se utiliza para aumentar la temperatura del cuerpo, calcula cuál será la temperatura final de la persona.

Para los siguientes problemas utiliza los datos del apéndice 4

27. a) Calcula el cambio de entalpía estándar para las reacciones,

$CaCl_2\ (s) \rightarrow Ca^{+2}\ (ac) + 2Cl^-\ (ac)$
$NH_4NO_3\ (s) \rightarrow NH_4^+\ (ac) + NO_3^-\ (ac)$

b) Considera que 20.0 g de $CaCl_2$ se disuelven en 0.100L de agua a 20.0°C. Calcula la temperatura de la disolución, para lo cual considera que la capacidad calorífica de la disolución es igual a la de 100 g de agua (418 JK^{-1}).

c) Considera 15.0 g de NH_4NO_3, que se disuelven en 0.100 L de agua a 20.0°C. Calcula la temperatura de la disolución, para lo cual considera que la capacidad calorífica de la disolución es igual a la de 100 g de agua (418 JK^{-1}).

d) Utiliza tus resultados y explica si se pueden utilizar estas reacciones en alguna aplicación práctica.

28. Calcula el cambio de entalpía estándar para las siguientes reacciones (ten cuidado, pues algunas están sin balancear):

a) $CO (g) + H_2 (g) \rightarrow C (s) + H_2O (l)$
b) $C (s) + H_2O (l) \rightarrow CO (g) + H_2 (g)$
c) $ZnS (s) + O_2 (g) \rightarrow ZnO (s) + SO_2 (g)$
d) $C (s) + CO_2 (g) \rightarrow CO (g)$
e) $NO (g) + O_2 (g) \rightarrow NO_2 (g)$
f) $NH_3 (g) + O_2 (g) \rightarrow NO_2 (g) + H_2O (g)$

29. El cambio de entalpía estándar de formación del cloroformo líquido a 25°C es –134.5 kJ/mol. El cambio de entalpía estándar de formación del cloroformo gaseoso a 25°C es –103.1 kJ/mol. Determina el cambio de entalpía estándar para la condensación de 5.0 moles de cloroformo a 25°C.

30. El cambio de entalpía estándar de formación de UF_6 sólido a 25°C es –2197.0 kJ/mol. El cambio de entalpía estándar de formación del UF_6 gaseoso a 25°C es –2063.7 kJ/mol. Determina el cambio de entalpía estándar para la sublimación de 0.6 moles de UF_6 a 25°C.

31. Calcula el valor del cambio de entalpía de las siguientes reacciones, a partir de los valores de entalpía de enlace de la Tabla 8.8

a) $H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow H_2O_2 (l)$
b) $CH_4 (g) + 2 O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2 H_2O (l)$
c) $C_2H_6 (g) + H_2O (g) \rightarrow CH_3CH_2OH (g) + H_2 (g)$
d) $C_2H_4 (g) \rightarrow C_2H_2 (g) + H_2 (g)$
e) $N_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 NO (g)$
f) $N_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow N_2O_2 (g)$
g) $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightarrow 2 NH_3 (g)$
h) $C_2H_6 (g) \rightarrow C_2H_2 (g) + 2 H_2 (g)$
i) $3 O_2 (g) \rightarrow 2 O_3 (g)$

32. Utiliza los cambios de entalpía estándar de formación para estimar el $\Delta H°$ de las siguientes reacciones (ten cuidado, pues algunas están sin balancear)

a) $HCN (g) \rightarrow H (g) + C (g) + N (g)$
b) $HCN (g) \rightarrow H_2 (g) + C (g) + N_2 (g)$
c) $HC{\equiv}N (g) \rightarrow HN{\equiv}C (g)$
d) $CH_4 (g) + CH_3Cl (g) \rightarrow C_2H_5Cl (g) + H_2 (g)$
e) $C_2H_4 (g) + H_2 (g) \rightarrow C_2H_6 (g)$
f) $H_2 (g) + N_2 (g) \rightarrow NH_3 (g)$
g) $H_2 (g) + N_2 (g) \rightarrow H_2N{-}NH_2 (g)$
h) $H_2 (g) + N_2 (g) \rightarrow HN{=}NH (g)$
i) $C_3H_8 (g) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + H_2O (g)$
j) $BBr_3 (g) + BCl_3 (g) \rightarrow BBr_2Cl (g) + BCl_2B r(g)$

33. Calcula el cambio de entalpía estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos, de acuerdo a la reacción:

$$2C (s, grafito) + H_2 (g) \rightarrow C_2H_2 (g)$$

Las ecuaciones para cada uno de los pasos son las combustiones de reactivos y productos, a saber:

a) $C (s, grafito) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$ $\Delta H° = -393.5$ kJ
b) $H_2 (g) + {}^1/_2 O_2 (g) \rightarrow H_2O (l)$ $\Delta H° = -285.8$ kJ
c) $2 C_2H_2 (g) + 5 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 2H_2O (l)$ $\Delta H° = -2598.8$ kJ

34. Calcula el cambio de entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono (CS_2) a partir de sus elementos, dadas las siguientes reacciones:

a) $C (s, grafito) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$ $\Delta H° = -393.5$ kJ

b) S (s, rómbico)+ O_2 (g)→ SO_2 (g) $\Delta H° = -296.1$ kJ
c) CS_2 (l) + 3 O_2 (g) → CO_2 (g)+2 SO_2 (g) $\Delta H° = -1072$ kJ

35. Calcula el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$2Al\ (s) + Fe_2O_3\ (s) \rightarrow 2\ Fe\ (s) + Al_2O_3\ (s)$$

sabiendo los siguientes datos de cambios de entalpía estándar de formación,
a) 2Al (s) + 3/2 O_2 (g) → Al_2O_3 (s) $\Delta H° = -1601$ kJ
b) 2Fe (s) + 3/2 O_2 (g) → Fe_2O_3 (s) $\Delta H° = -821$ kJ

36. Calcula el cambio de entalpía de formación del metanol a partir de sus elementos, de acuerdo con la reacción:

$$C\ (s, grafito) + 2\ H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l)$$

a partir de los siguientes calores de combustión:
a) CH_3OH (l) + $^3/_2$ O_2 (g) → CO_2 (g) + 2H_2O (l) $\Delta H° = -726.4$ KJ
b) C (s, grafito) + O_2 (g) → CO_2 (g) $\Delta H° = -393.5$ kJ
c) H_2 (g) + $^1/_2$ O_2 (g) → H_2O (l) $\Delta H° = -285.8$ kJ

37. A partir de los siguientes datos:
a) C (s, grafito) + O_2 (g) → CO_2 (g) $\Delta H° = -393.5$ kJ
b) H_2 (g) + $^1/_2$ O_2 (g) →H_2O (l) $\Delta H° = -285.8$ kJ
c) 2 C_2H_6 (g) + 7 O_2 (g)→ 4 CO_2 (g) + 6 H_2O (l) $\Delta H° = -3119.6$ kJ
calcula el cambio de entalpía para la reacción:

$$2C\ (s, grafito) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$$

38. Calcula la cantidad de energía (en kilo joules) necesaria para calentar 346 g de agua desde 0 hasta 182°C. Supón que el calor específico del agua es 4.184 J/g°C para todo el líquido y que el calor específico del vapor es 1.99 J/g°C. El cambio de entalpía de la evaporación vale ΔH_{evap}= 40.66 kJ.

39. A partir de los siguientes datos:
a) S (s, rómbico) + O_2 (g) → SO_2 (g) $\Delta H° = -296.06$ kJ
b) S (s, monoclínico) + O_2 (g) →SO_2 (g) $\Delta H° = -296.36$ kJ
calcula el cambio de entalpía para la reacción:
S (s, rómbico)→ S (s, monoclínico)

Primera ley de la termodinámica

40. Se realiza una reacción química en un recipiente rígido y sellado a temperatura ambiente. Primero se calienta rápidamente, para después enfriarlo hasta llevarlo a su temperatura inicial.
a) Determina el signo de ΔE, q y w durante el proceso de calentamiento.
b) Determina el signo de ΔE, q y w durante el proceso de enfriamiento.
c) Determina los signos de $(\Delta E_1 + \Delta E_2)$, (q_1+q_2) y $(w_1+ w_2)$.

41. En una batería se lleva a cabo una reacción química para convertir energía en forma de trabajo eléctrico. Una batería se descarga parcialmente. En el camino realiza un trabajo de 120 J y genera 3.0 J de calor hacia sus alrededores inmediatos. No hay otro tipo de trabajo o calor involucrado. Con estos datos, calcula para la batería q, w y ΔE.

42. La batería del problema anterior se recarga hasta que llega a sus condiciones iniciales. Para eso requiere 210 J de trabajo eléctrico. Determina el calor de la batería para este proceso y explica por qué el calor tiene ese signo.

43. Calcula la diferencia entre la entalpía y la energía interna de 4.00 moles de N_2 (g) a 350 K. Considera que el nitrógeno es un gas ideal.

44. Se tiene una mol de argón (considerarlo como un gas ideal) en un recipiente rígido, de 22.4L de capacidad, a 273.15 K. El sistema se calienta hasta que se han añadido 2500 J de calor. La capacidad calorífica molar del gas no cambia durante el calentamiento, y es igual a 12.47 J/K-mol. Con estos datos, calcula:
a) La presión inicial del gas en el interior del recipiente
b) El calor del sistema durante el proceso de calentamiento
c) El trabajo del sistema durante el proceso de calentamiento
d) La temperatura del gas después de calentarlo. (Considera la capacidad calorífica del recipiente igual a cero)
e) La presión adentro del recipiente después del calentamiento

f) ΔE del gas durante el proceso de calentamiento
g) ΔH del gas durante el proceso de calentamiento

45. Explica en términos de ΔS, ΔH y ΔG, por qué hay reacciones que son espontáneas a cualquier temperatura.

46. Explica en términos de ΔS, ΔH y ΔG, por qué hay reacciones que son no espontáneas a cualquier temperatura.

Energía libre de Gibbs

47. Calcula los cambios en la energía libre estándar de las siguientes reacciones a 25°C, (no olvides balancear las reacciones).
a) N_2 (g) + O_2 (g) → NO (g)
b) H_2O (l) → H_2O (g)
c) C_2H_2 (g) + O_2 (g) → CO_2 (g) + H_2O (l)
d) Mg (s) + O_2 (g) → MgO (s)
e) SO_2 (g) + O_2 (g) → SO_3 (g)
f) C_2H_6 (g) + O_2 (g) → CO_2 (g) + H_2O (l)
g) Ca (s) + O_2 (g) → CaO (s)
h) N_2 (g) + H_2 (g) → NH_3 (g)
i) Be (s) + O_2 (g) → BeO (s)
j) C (s, grafito) + O_2 (g) → CO_2 (g)
k) Ba (s) + O_2 (g) → BaO (s)

48. Analiza los siguientes valores y establece cuál de las reacciones será espontánea a 25°C. Si no son espontáneas, determina la temperatura a la cual las reacciones serán espontáneas.
Reacción A: $\Delta H = 10.5$ kJ; $\Delta S = 30$ J/K
Reacción B: $\Delta H = 1.5$ kJ; $\Delta S = -130$ J/K
Reacción C: $\Delta H = -126$ kJ; $\Delta S = 80$ J/K
Reacción D: $\Delta H = -10.5$ kJ; $\Delta S = -105$ J/K

BIBLIOGRAFÍA

Barham, P. *The Sciencie of Cooking*, Capítulo 4. Springer-Verlag, Berlín 2001.
Chang, R. *Chemistry.* Sexta Edición, McGraw-Hill, Estados Unidos de Norteamérica, 1998.
Ingram, J. *The Science of Everyday Life.* Penguin Books, Canadá 1989.
Moore, J.W., Kotz, J.C., Stanitski, C.L., Joesten, M.D. y Wood, J.L. *El mundo de la química. Conceptos y aplicaciones*, Pearson Educación, México, 2000, capítulos 14 y 15.
Nechaev, I. y Jenkins, G.W. *The Chemical Elements.* Tarquin Publication. Burlington Press, Cambridge, 1997.
Oxtoby; D. W., Nachtrieb; N. H. y Freeman, W. A. *Chemistry. Science of Change.* Segunda edición, Saunders College Publishing, Estados Unidos de Norteamérica, 1994.
Peña, A. Arroyo, A. Gómez-Puyou, A., Tapia, R. y Gómez, C. *Bioquímica*. Limusa, México 1995.

CAPÍTULO 9



Cinética química

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: **¿Diamantes para siempre?**

Como una muestra de amor eterno, las parejas se regalan anillos de diamantes. Los amantes no saben que la termodinámica dice que los diamantes se convertirán en grafito, porque esa reacción, la de carbonizar a los diamantes, es espontánea bajo las condiciones de temperatura y presión normales. ¿En cuánto tiempo un diamante servirá para hacer el fuego que se utilizará para hacer la carne asada? Es seguro que durará más que el amor eterno, pues se trata de una reacción sumamente lenta, tanto, que no nos damos cuenta de ella después de tener diamantes durante miles de millones de años sobre la superficie de la Tierra.

Por otra parte, una explosión es una reacción química que ocurre rápidamente y que, por lo general, libera una gran cantidad de gases en un espacio cerrado. Toda esa materia formada, casi instantáneamente, no cabe en el espacio restringido en el que se lleva a cabo la reacción y por eso explota. Así es como funcionan los cohetes.

¿De qué depende que una reacción sea rápida o lenta?

La termodinámica nos indica qué reacciones son factibles y cuáles imposibles. Por ella reconocemos la dirección de los procesos. Así, sabemos que la vida lleva una sola y única ruta. Nacemos, crecemos, envejecemos y morimos. No hay quien nazca viejo para morirse bebé. De las reacciones posibles, algunas son rápidas, otras son lentas, muy lentas, tanto que para nuestros tiempos de vida parecen imposibles, como la formación de grafito a partir de diamantes.

¿Será necesario modificar la velocidad de las reacciones? Si hablamos de diamantes no parece necesario, pero si pensamos en la producción de sustancias importantes como medicamentos, o en la reducción de contaminantes quizá entonces sí parezca esencial. ¿Podemos cambiar una reacción lenta que produce algo muy importante, en una reacción rápida que nos permita obtenerlo de inmediato? ¿Podemos cambiar una reacción muy lenta, en una reacción más lenta todavía? Si esto es posible, ¿podremos detener el envejecimiento, hacerlo tan lento que aparentemente no ocurra, como le pasa a los diamantes que poco a poco se convierten en grafito, sin que nos percatemos de ello? ¿Lograremos la eterna juventud?



Figura 9.1 Sabiendo la velocidad de los procesos, ¿podremos lograr la "eterna juventud"?

VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

Todas las reacciones ocurren con distinta velocidad. Además, bajo ciertas condiciones, el mismo fenómeno ocurre a diferentes tiempos. Por ejemplo, la corrosión de la carrocería de los automóviles en ciudades costeras es más rápida que en lugares con ambientes menos húmedos. En química nos interesa reconocer los factores que afectan la velocidad de las reacciones, porque así se pueden detener las que son indeseables, y acelerar las que producen cosas importantes. Con el objeto de conocer los factores que determinan la velocidad de las reacciones tenemos que poder medirla. ¿Qué datos son necesarios para realizar esas mediciones?

Para entender lo que es la velocidad, podemos comparar a las reacciones químicas con el movimiento de un vehículo. En nuestro lenguaje cotidiano utilizamos indistintamente las palabras *rapidez* y *velocidad*. En física se hace una distinción sencilla entre ellas y se dice que la *velocidad* es una rapidez en una dirección determinada, es un vector. La *rapidez* es la distancia recorrida en un intervalo de tiempo (desde un tiempo inicial, t_i hasta un tiempo final, t_f), es un escalar. A la distancia podemos verla como un cambio en nuestra posición desde un punto inicial x_i hasta un punto final, x_f, lo que matemáticamente acostumbra representarse como Δx, de modo que la expresión para la rapidez se puede escribir como:

$$r = \frac{\text{distancia recorrida}}{\text{tiempo transcurrido}} = \frac{x_f - x_i}{t_f - t_i} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

De esta forma, si un auto recorre 60 kilómetros en una hora, decimos que tiene una rapidez de 60 km/h. Para indicar la velocidad tendremos que decir la dirección, por ejemplo, 60 km/h hacia el sur.

En el vehículo lo que cambia con el tiempo es la posición. En las reacciones químicas podemos utilizar el mismo concepto de rapidez, pero en este caso lo que cambia en el tiempo es la cantidad de partículas de producto (P) formadas, y la cantidad de partículas de reactivo (R) que se consumen. Como las reacciones químicas también ocurren en una dirección determinada (de reactivos a productos o de productos a reactivos), lo que hacemos en general es utilizar el concepto de *velocidad* de una reacción, y no el de rapidez.

De este modo, si representamos a la reacción química simplemente como

$$\text{reactivos} \rightarrow \text{productos}$$

la velocidad de la reacción se puede expresar como la cantidad de producto formado en un intervalo de tiempo de la siguiente forma:

$$v = \frac{\text{producto formado}}{\text{intervalo de tiempo}}$$

Para que se forme el producto, el reactivo tiene que consumirse, por lo que la velocidad de la reacción se puede expresar también como la cantidad de reactivo consumida en un intervalo de tiempo,

$$v = \frac{\text{reactivo consumido}}{\text{intervalo de tiempo}}$$

La cantidad de producto formado, o de reactivo consumido, no se determina con la cantidad de sustancia o con el número de partículas que se forman y consumen. Para eso es más factible y cómodo utilizar la concentración (por lo general se utiliza la molaridad, moles de producto o de reactivo en un litro de disolución). A la concentración de producto y reactivo las denominaremos $[P]$ y $[R]$, respectivamente. Con esto la velocidad de reacción se puede expresar como el cambio en la concentración del producto en un intervalo de tiempo

$$v = \frac{\text{producto formado}}{\text{intervalo de tiempo}} = \frac{[P]_f - [P]_i}{t_f - t_i} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

Con cada partícula de producto que se forma, hay una partícula de reactivo que desaparece, por lo que la velocidad de la reacción puede medirse también con el cambio en la concentración del reactivo en un intervalo de tiempo. Como la concentración del reactivo al final de la reacción es menor que al principio, la resta $[R]_f - [R]_i$ resulta ser negativa, por lo cual, para definir la velocidad en función de las concentraciones de los reactivos se coloca un signo negativo al cambio de las concentraciones:

$$v = \frac{\text{reactivo consumido}}{\text{intervalo de tiempo}} = \frac{[R]_f - [R]_i}{t_f - t_i} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

De esta forma, la velocidad de la reacción puede medirse indistintamente como la velocidad de formación de *P* o como la velocidad de desaparición de *R*

$$v = \frac{\Delta[P]_f}{\Delta t_f} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

donde el signo menos indica que la "Δ" para el caso de [*R*], es una variación negativa o decremento (porque el reactivo se consume), mientras que para [*P*] hay una variación positiva o incremento (porque el producto se forma).

Podemos concluir que las unidades de la velocidad de reacción son las de concentración/tiempo, es decir

$$\frac{\text{mol/L}}{\text{S}}.$$

Gráficas para la velocidad

Una forma de determinar la velocidad, ya sea de un automóvil o de una reacción química, es mediante gráficas. Empecemos con el caso del automóvil. Observa con atención las dos gráficas de la figura 9.2:

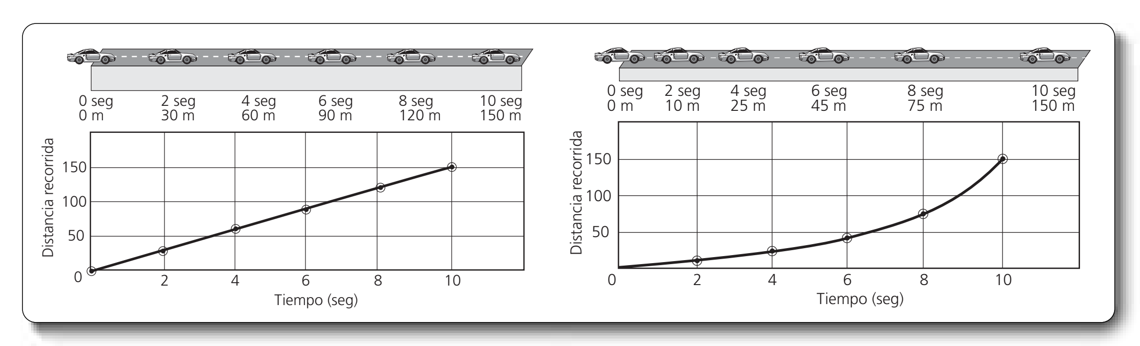


Figura 9.2
Gráficas que describen el movimiento de un automóvil a distintas velocidades.

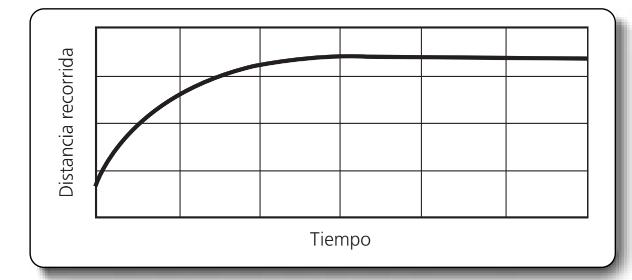


Figura 9.3
Gráfica que describe la velocidad de una reacción.

La primera gráfica nos indica que el automóvil se mueve a una velocidad constante. Recorre la misma distancia cada dos segundos y por eso la gráfica es una línea recta. En el segundo caso, la velocidad del automóvil no es constante, porque cada vez recorre más distancia en el mismo intervalo de tiempo. La línea ahora es una curva ascendente y no una línea recta, lo que indica que el automóvil se está acelerando. En la figura 9.3 se observa que el automóvil se va deteniendo, hasta que ya no se mueve. Cuando la pendiente de la curva es igual a cero, el automóvil no se desplaza porque la distancia no cambia con el tiempo.

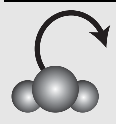
Para el primer caso es fácil calcular la velocidad porque es constante. En los otros tendremos que conformarnos con conocer la velocidad promedio, o calcular la velocidad a distintos intervalos de tiempo. Así, para la segunda gráfica, la velocidad promedio en los primeros cuatro segundos es

$$v = \frac{26\ m}{4\ s} = 6.50\ m/s$$

mientras que en los últimos cuatro segundos es

$$v = \frac{(150 - 45)\ m}{4\ s} = \frac{105\ m}{4\ s} = 26.25\ m/s$$

Para las reacciones químicas podemos tener gráficas similares. En estos casos se hace la gráfica la concentración en función del intervalo de tiempo transcurrido, similar a la figura 9.3.



TE TOCA A TI:
¿Cómo varía la velocidad?

- Interpreta la gráfica de la figura 9.3, igual que se hizo con las gráficas de la velocidad del automóvil, pero supón que se tiene concentración en lugar de distancia recorrida.
- Dibuja como se verá la gráfica anterior si utilizas la concentración de reactivo consumido en función del tiempo transcurrido.
- Si una reacción toma una hora en completarse, ¿la velocidad de la reacción es la misma en cualquier instante durante esa hora? ¿Por qué?

Experimentos para determinar la velocidad

La velocidad de la reacción se expresa en función de la concentración de los productos, o de los reactivos. Experimentalmente se puede conocer el valor de la concentración de diferentes formas. Tres de las observables que se pueden seguir para determinar el avance de una reacción o lo que es lo mismo, la cantidad de producto formado o de reactivo consumido, son: el volumen de un gas, la presión de un gas, o el cambio de color de una disolución. Para las reacciones donde no se producen o consumen gases, o no cambian de color, se tiene que determinar la concentración a través de los cambios en la masa de productos o reactivos. Analicemos un ejemplo.

El magnesio reacciona con el ácido clorhídrico y forma hidrógeno más cloruro de magnesio. La ecuación química correspondiente es:

$$Mg\ (s) + 2HCl\ (ac) \rightarrow H_2\ (g) + MgCl_2\ (ac)$$

Para determinar la velocidad de esta reacción se puede medir el volumen de gas hidrógeno que se produce, a presión y temperatura constante. El volumen de gas es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno formado, cuando se mide a presión y temperatura constantes. Por eso se puede utilizar para calcular la velocidad de la reacción.

Para esta reacción, en un experimento se obtuvieron los datos que se indican en la tabla 9.1.

Con estos datos se hace una gráfica como la figura 9.4, que puede analizarse igual que se hizo con las gráficas de velocidad de un automóvil. Ahora el cambio en el volumen de hidrógeno de la reacción es equivalente al cambio en la distancia en el caso del automóvil.

En este caso la velocidad de la reacción al inicio parece constante, pero después cambia. Es común en las reacciones químicas observar que la velocidad no permanece constante. Después de 6 minutos, la curva cambia de pendiente y se acerca a ser constante, es

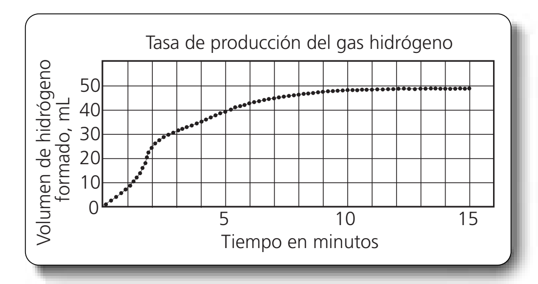
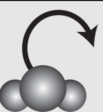


Figura 9.4
Gráfica de la velocidad de reacción. Se utiliza el volumen de hidrógeno gaseoso producido en función del tiempo transcurrido.

Tabla 9.1
Volumen de gas hidrógeno obtenido a distintos intervalos de tiempo

Volumen (mL)	0.0	25.1	36.2	41.6	45.2	47.1
Tiempo (min)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

decir, el volumen de gas varía poco en el tiempo. La razón de esto es clara. Conforme se consumen los reactivos, la producción de hidrógeno gaseoso disminuye. Cuando todos los reactivos han reaccionado, no se produce más hidrógeno gaseoso. El volumen de gas entonces permanece constante y esto indica que la reacción ha llegado a su fin. Para cada intervalo de tiempo se puede calcular la velocidad de la reacción, y sacar un valor promedio, al igual que se hizo con el automóvil.



TE TOCA A TI:
Velocidad de reacción

- Demuestra que el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de materia del gas cuando se mide a temperatura y presión constantes.
- Utiliza la gráfica de la figura 9.4 y calcula la velocidad de la reacción en distintos intervalos de tiempo.

La reacción anterior también puede seguirse a través de la presión del gas. Si se lleva a cabo en un recipiente de paredes rígidas donde el volumen del gas permanece constante, y se mantiene la temperatura fija, entonces la presión del gas estará directamente relacionada con su concentración.

Decíamos que el color también es un observable que puede utilizarse para conocer la concentración de productos o reactivos en una reacción química. El color es directamente proporcional a la concentración. Se puede utilizar un espectrofotómetro para analizar la variación en la intensidad del color conforme avanza la reacción.

Dependencia de la velocidad de reacción

Una vez definida la velocidad de una reacción, analicemos cuáles son los factores que afectan esa velocidad, para lo cual te proponemos que realices los siguientes experimentos, con los que descubrirás cuáles son las variables que modifican la velocidad de una reacción.



DESCÚBRELO TÚ:
Un goteo que mide la velocidad 1

¿Cómo es la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos?

Material
- Cronómetro
- Tubo de ensayo provisto de un tapón con tubo gotero corto incrustado (ver figura 9.5)
- Termómetro
- Vaso de precipitados de 100mL
- Ácido clorhídrico de las siguientes molaridades: 0.40, 0.35, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05.
- Cinta de magnesio
- Magnesio en polvo
- Virutas de acero o papel esmeril

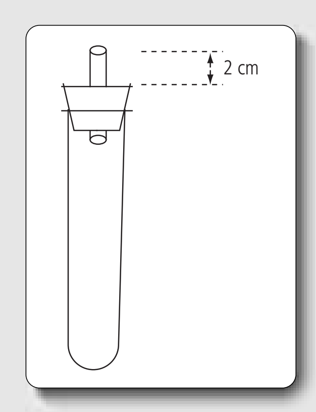


Figura 9.5
Forma de lograr el tubo de ensayo goteador.

Procedimiento

1. Llena hasta la mitad el tubo de ensayo con HCl 0.05M (usa este mismo volumen de HCl con las distintas concentraciones de ácido).
2. Agrega un trozo (aproximadamente de 5 cm) de cinta de Mg previamente limpiada con papel esmeril.
3. Ajusta el tapón provisto del tubito gotero e invierte el tubo de ensayo sobre el vaso de precipitado.

NOTA: En este experimento uno de los productos es el gas H_2, que al formarse ejerce una presión dentro del tubo que lo contiene. A mayor cantidad de H_2 formado, mayor será la presión que éste ejercerá dentro del tubo de ensayo, expulsando al líquido con una mayor fuerza, lo que se aprecia como una mayor cantidad de gotas por segundo.

4. Inmediatamente pon en marcha el cronómetro y registra el tiempo necesario para desplazar 20 gotas del líquido.
5. Lava el tubo de ensayo y repite los pasos del 2 al 4, usando las otras concentraciones de HCl.
6. Calcula la velocidad para cada concentración de HCl, en gotas por segundo, y con esa información llena la tabla 9.2.

Tabla 9.2
Registro de datos.

[HCl] (M)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
tiempo (s)								
v (gotas/s)								

Vemos que en este caso no hemos expresado la velocidad como un cambio de concentraciones en un intervalo dado de tiempo, sino midiendo una propiedad (el volumen) proporcional a la cantidad de sustancia de hidrógeno formada, en el intervalo de tiempo en el que se ha formado. Por eso sus unidades son gotas $\cdot$ s^{-1} en lugar de $\frac{mol/L}{s}$. Haz una gráfica de *v vs* [HCl].

¿Cómo es la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos?



DESCÚBRELO TÚ:
Un goteo que mide la velocidad 2

¿Qué otros factores afectan la velocidad de una reacción y cómo?

Usando la disolución de HCl 0.1M, repite el experimento tres veces, haciendo cada vez una de las siguientes variaciones:

- Calienta previamente la disolución (aproximadamente a 40°C).
- Utiliza magnesio en polvo en lugar de cinta.
- Agrega un cristal pequeño de sulfato de cobre.

Tabla 9.3
Registro de datos.

Reacción a 40°C	
tiempo (s)	
v (gotas/s)	
Reacción con Mg en polvo	
tiempo (s)	
v (gotas/s)	
Reacción con cristal de $CuSO_4$	
tiempo (s)	
v (gotas/s)	

¿Qué otros factores afectan la velocidad de una reacción y cómo?

Revisemos las conclusiones que sacaste de los experimentos anteriores:

- La dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos es directa. A mayor concentración, la reacción es más rápida.
- La temperatura y la velocidad de reacción están directamente relacionadas. A mayor temperatura, mayor velocidad.
- Con magnesio en polvo la reacción es más rápida que cuando se utiliza cinta de magnesio. El magnesio en polvo tiene más área superficial que la cinta, por lo que podemos decir que al aumentar el área superficial de un reactivo sólido, la velocidad de la reacción será mayor.
- La adición de un cristal de sulfato de cobre acelera la reacción, sin participar como reactivo en ella, ya que los productos son idénticos. Es decir, la presencia de una sustancia "ajena" a la reacción, puede causar que aumente su velocidad.

Una forma de explicar estos resultados a nivel molecular es mediante un modelo, que se conoce como el modelo de las colisiones:

- Para que una especie química *A* reaccione con otra especia química *B*, se requiere que *A* y *B* entren en contacto. Es decir, para que una reacción se lleve a cabo, es necesario que las partículas reaccionantes choquen entre sí.
- Las reacciones químicas generalmente involucran la ruptura de algunos enlaces. La energía necesaria para romper esos enlaces, provendrá justamente de la energía liberada durante ese choque.
- La velocidad con la que *A* y *B* reaccionan para convertirse en productos, será proporcional, en primer lugar, al número de choques efectivos entre ellas por unidad de tiempo.

Con este modelo se explican las conclusiones que sacaste de los experimentos como se indica a continuación:

- La velocidad de una reacción aumenta con la concentración de los reactivos, porque con mayor número de partículas *A* y *B* en el recipiente de reacción, mayor será la probabilidad de que choquen para poder reaccionar.
- La velocidad de una reacción aumenta con la temperatura, porque al aumentar la temperatura del sistema se incrementa la velocidad a la que se desplazan las partículas. Si la velocidad a la que se mueven las partículas es mayor, la cantidad de energía que se liberará durante la colisión también será más grande y esto favorece la ruptura de enlaces.
- El aumento en el área superficial de un reactivo sólido aumenta la velocidad de reacción, porque cuando alguno de los reactivos, por ejemplo *A*, se encuentra en fase sólida, sólo las moléculas de la superficie estarán disponibles para reaccionar con B. Entre más trituremos ese sólido, más aumentará su área superficial, y por tanto mayor será el número de moléculas disponibles para reaccionar.
- Si la presencia de una sustancia "ajena" a la reacción, como en este caso el sulfato de cobre, incrementa su velocidad, podríamos pensar que esta sustancia actúa como un mediador, que facilita los encuentros entre las partículas de los reactivos, y/o hace que éstos sean más efectivos, haciendo el papel de "Celestina".

No olvidemos que la velocidad de la reacción también depende de la naturaleza de reactivos y productos. Como ejemplo recuerda que al inicio del capítulo veíamos como los diamantes espontánea y lentamente se convertirán en grafito. Asimismo, en los experimentos anteriores la velocidad será distinta si en lugar de magnesio utilizas calcio.

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

En general, para determinar la velocidad de una reacción se tiene que medir el cambio en la concentración de reactivos o productos en función del tiempo transcurrido. Con estas mediciones se puede obtener lo que se llama la *ecuación de velocidad.*

> La ecuación de velocidad de reacción es una expresión matemática que expresa la relación entre la velocidad de una reacción y la concentración de los reactivos.

Para la ecuación general

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

la ecuación de velocidad se expresa como

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^y$$

En esta ecuación, k es una constante de proporcionalidad que indica que la velocidad es directamente proporcional a las concentraciones, elevadas a los exponentes x y y. A esta constante se le denomina *constante de velocidad* de reacción y es distinta para cada sistema químico y cada temperatura. Los valores x y y se determinan experimentalmente. En general, esos valores x y y son distintos a los coeficientes estequiométricos a y b, aunque pueden en ocasiones coincidir con ellos. Una vez que se conocen lo valores x, y y k, se puede calcular la velocidad de la reacción, para cada concentración de A y B.

Los exponentes x y y indican la relación entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos A y B. Esta relación es específica para cada reacción, debido a que, como dijimos anteriormente, la velocidad de la reacción depende de la naturaleza de reactivos y productos. Con el siguiente ejemplo se muestra la forma en que, experimentalmente, se obtiene la ecuación de velocidad de una reacción.

Los siguientes datos corresponden a la reacción de oxidación del NO a NO_2 a 25°C. (Ver: CTS AMBIENTAL: el convertidor catalítico, en este capítulo).

$$2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$$

Se realizaron cinco experimentos distintos, con diferentes concentraciones de reactivos. En cada experimento se determinó la velocidad de la reacción, para lo cual se midió la concentración de NO_2 producido. Los resultados se observan en la tabla 9.4.

Tabla 9.4
Datos experimentales.

Experimento	Concentración inicial NO mol/L	Concentración inicial O_2 mol/L	Velocidad inicial aparición de NO_2 mol/(L.s)
A	1×10^{-3}	1×10^{-3}	7×10^{-6}
B	1×10^{-3}	2×10^{-3}	14×10^{-6}
C	1×10^{-3}	3×10^{-3}	21×10^{-6}
D	2×10^{-3}	3×10^{-3}	84×10^{-6}
E	3×10^{-3}	3×10^{-3}	189×10^{-6}

Para encontrar la forma de la ecuación y el valor de la constante, consideramos que la ecuación de velocidad tiene la forma:

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k[NO]^x[O_2]^y$$

Los valores de x y y se obtienen al analizar los datos de la tabla de la siguiente manera: en los primeros tres experimentos (A, B y C), la concentración de NO se mantiene constante mientras se varía la concentración de O_2. Por tanto, cualquier cambio en la velocidad observada en esta serie de experimentos, es causada por el cambio en la concentración de O_2. La concentración de O_2 en el experimento B es el doble de la del experimento A, y la velocidad observada en el experimento B es el doble de la velocidad en el experimento A. Comparando el experimento C con el experimento A, se ve que la velocidad observada aumenta al triple al aumentar al triple la concentración de O_2. Es decir, que la velocidad de la reacción es *directamente proporcional* a la concentración de O_2, o lo que es lo mismo, que $y = 1$.

En los últimos tres experimentos (C, D y E), se mantiene constante la concentración de O_2 mientras que se varía la concentración de NO. El aumento en la velocidad que se observa en esta serie de experimentos, se debe al aumento en la concentración de NO. La concentración de NO en el experimento D es el doble que el en experimento C, pero la velocidad observada en D es *cuatro veces* la velocidad observada en C. Esto parece indicar que la velocidad de la reacción depende de la concentración de NO *al cuadrado*. Podemos verificar esta propuesta comparando los datos del experimento C con los datos del experimento E, en el que la concentración de NO aumenta al triple, mientras que la velocidad aumenta nueve veces.

Por tanto, la ecuación de velocidad toma la forma:

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k[NO]^2[O_2]$$

Por otro lado, el valor de k puede obtenerse usando los datos de cualquiera de los cinco experimentos, ya que por ser una constante, debe ser igual en cualquiera de ellos. Usemos los datos del experimento A en esta ecuación que acabamos de obtener:

$$7 \times 10^{-6}\ \text{mol/(L.s)} = k(1 \times 10^{-3}\ \text{mol/L})^2(1 \times 10^{-3}\ \text{mol/L})$$
$$k = 7000\ \text{L}^2/(\text{mol}^2\ \text{s})$$

Con esto obtenemos completa la ecuación de velocidad de la reacción. Las ecuaciones de velocidad se obtienen experimentalmente para cada reacción química.

$$2\ N_2O_5\ (g) \rightarrow 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

la ecuación de velocidad experimental es:

$$\text{velocidad} = k\ [N_2O_5]$$

Esta expresión nos dice que la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración de N_2O_5.

En el caso de la siguiente reacción:

$$NO_2\ (g) + 2\ HCl\ (g) \rightarrow NO\ (g) + H_2O\ (g) + Cl_2\ (g)$$

Se observa experimentalmente que la velocidad es proporcional a la concentración de NO_2, multiplicada por la concentración de HCl.

$$\text{velocidad} = k\ [NO_2][HCl]$$

Esto quiere decir que un aumento al doble en la concentración de NO_2, produce un aumento en el doble de la velocidad de la reacción. De la misma manera, un aumento al doble en la concentración de HCl, aumenta al doble la velocidad. Un aumento al doble en ambos reactivos, producirá un incremento del cuádruple en la velocidad.

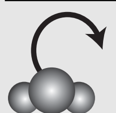
Veamos otro ejemplo. Para la reacción

$$2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

la ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad} = k\ [NO]^2[H_2]$$

Es decir, la velocidad de la reacción es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de NO multiplicado por la concentración de H_2. Cuando la concentración de NO aumenta al doble, la velocidad de la reacción aumenta al cuádruple, mientras que si se aumenta al doble la concentración de H_2, la velocidad aumenta al doble. Si se aumenta al doble la concentración de ambos reactivos, la velocidad de la reacción se incrementará ocho veces.



TE TOCA A TI:
Ecuación de velocidad

La reacción de óxido nítrico con hidrógeno a 1280°C es

$$2\ NO\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

Utiliza los datos de la tabla 9.5 para determinar la ecuación de velocidad y calcula la constante de velocidad.

Tabla 9.5
Datos experimentales.

Experimento	[NO]	[H_2]	Velocidad inicial (mol/Ls)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}

Orden de reacción

Los exponentes x y y especifican la relación entre la concentración de los reactivos A y B y la velocidad de la reacción. Sumados ambos, nos indican el **orden total de la reacción**.

El orden total de una reacción es la suma de los exponentes en los términos de concentración que aparecen en la ecuación de velocidad.

El orden total de la reacción será $x + y$. También podemos decir que la reacción es de x orden en A, pero para B es de orden y.

Por ejemplo, se dice que reacción de descomposición del N_2O_5 que vimos anteriormente es de primer orden. En el caso de la reacción entre NO y H_2, se dice que es de segundo orden con respecto al NO, de primer orden con respecto al H_2, y de tercer orden total.

Recordemos que la ecuación de velocidad sólo puede determinarse experimentalmente, y por tanto, sólo mediante el experimento puede conocerse el orden de una reacción. Éste *no puede* deducirse de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química; de hecho, existen reacciones de orden fraccionario y de orden cero.

Por ejemplo, se ha determinado que para la reacción de descomposición del acetaldehído, (CH_3CHO)

$$CH_3CHO\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO\ (g),$$

se tiene que

$$\text{velocidad} = k\ [CH_3CHO]^{3/2}$$

o sea que la reacción es de orden tres medios.

Por otro lado, la descomposición de N_2O (g) en presencia de oro, a presiones altas, es de orden cero.

$$2\ N_2O\ (g) \xrightarrow{Au} 2\ N_2\ (g) + O_2\ (g)$$

para la cual

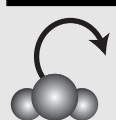
$$\text{velocidad} = k$$

Lo que significa que si la presión de N_2O es alta, su descomposición procede a velocidad constante independientemente de la concentración.

También podemos tener dos reacciones aparentemente semejantes, que tengan expresiones para la ecuación de velocidad totalmente distintas. Tal es el caso de la formación de yoduro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno a partir de sus elementos.

$$H_2(g)+I_2\ (g) \rightarrow 2\ HI(g)\ \text{velocidad} = k[H_2][I_2]$$

$$H_2\ (g)+Br_2\ (g) \rightarrow 2\ HBr\ (g)\ \text{velocidad} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k' + [HBr]/[Br_2]}$$



TE TOCA A TI:
Constante de velocidad

¿Qué unidades tiene la constante de velocidad de una reacción de primer orden? Recuerda que la velocidad de una reacción está dada en unidades de concentración entre unidades de tiempo.

¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad de una reacción de segundo orden?

Recordemos que el orden de la reacción se determina experimentalmente. Con el siguiente experimento podrás aprender a determinar el orden de la reacción para cada uno de los reactivos presentes.



DESCÚBRELO TÚ:
Orden de reacción

¿Cuál es el orden de esta reacción con respecto a cada uno de los reactivos?

La reacción que realizaremos es la descomposición del tiosulfato de sodio en medio ácido, que da los siguientes productos:

$$Na_2S_2O_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + SO_2 + S$$

Seguiremos el avance de esta reacción mediante la turbidez generada en el vaso de precipitados por la aparición del azufre elemental, como un sólido blanco-amarillento que forma una suspensión con el agua.

Material

- 1 probeta graduada de 10mL
- 1 probeta graduada de 25mL
- 1 vaso de precipitados de 50mL
- 1 cronómetro
- Ácido clorhídrico 3M, 0.3M
- Tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$

Procedimiento

1. Coloca el vaso sobre un papel blanco marcado en su centro con una cruz trazada con bolígrafo.
2. Agrega la disolución de tiosulfato de sodio en el vaso de acuerdo a la tabla 9.6. Comprueba que la marca sea visible en forma clara mirando desde arriba.
3. Agrega la cantidad de agua indicada en la tabla 9.6.

Tabla 9.6
Variaciones en la concentración de tiosulfato de sodio.

	Volumen adicionado (mL)			
Ensayo	**HCl 3M (mL)**	**$Na_2S_2O_3$ 0.15M (mL)**	**Agua (mL)**	**Tiempo (s)**
1	5	25	0	
2	5	20	5	
3	5	15	10	
4	5	10	15	
5	5	5	20	

4. Agrega 5mL de ácido, reactivo que se encuentra en exceso. Agita el vaso. Toma el tiempo desde el momento de la adición hasta que la cruz deje de verse por completo. Registra el tiempo transcurrido.
5. Repite el experimento, manteniendo constante la concentración de tiosulfato pero variando la concentración del ácido, según se indica en la tabla 9.7.

Tabla 9.7.
Variaciones en la concentración de H^+

	Volumen adicionado (mL)			
Ensayo	**$Na_2S_2O_3$ 1.5M (mL)**	**HCl 0.3M (mL)**	**Agua (mL)**	**Tiempo (s)**
6	5	25	0	
7	5	20	5	
8	5	15	10	
9	5	10	15	
10	5	5	20	

Tratamiento de los resultados

a. Estima la velocidad como la inversa del tiempo ($v = 1/\text{tiempo}$) para cada concentración de ácido y tiosulfato.
b. Completa la tabla 9.8.
c. Representa en una gráfica, usando las escalas apropiadas, la velocidad en función de:

la concentración de tiosulfato
la concentración de ácido

d. Representa gráficamente log(velocidad) versus:

$$\log [S_2O_3^{2-}]$$
$$\log [H^+]$$

Tabla 9.8
Resultados.

Ensayo	Concentración en la mezcla [HCl]	Concentración en la mezcla $[S_2O_3^{2-}]$	Velocidad s^{-1}	log *v*	log[HCl]	$\log[S_2O_3^{2-}]$
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

¿Cuál es el orden de esta reacción con respecto a cada uno de los reactivos?



CTS Arqueología:
Tiempo de vida media y fechado radiactivo

Se llama tiempo de vida media de una reacción al tiempo necesario para que la concentración de uno de los reactivos disminuya a la mitad de su valor inicial.

Como se mencionó anteriormente, existen en nuestro planeta además del ^{12}C que es el más abundante, varios isótopos del carbono, principalmente el ^{13}C y el ^{14}C. Éste último se forma continuamente mediante la interacción de los rayos cósmicos que son capturados por el nitrógeno atmosférico mediante la reacción:

$$^{14}N + \text{neutrón} \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H$$

Estos átomos de ^{14}C llegan a formar moléculas de $^{14}CO_2$ que junto con las de $^{12}CO_2$, se absorben por las plantas que a su vez son consumidas por los animales. Actualmente se sabe que la formación de ^{14}C a partir de ^{14}N y su descomposición para dar ^{12}C, es un equilibrio dinámico que mantiene constante la proporción entre estos dos isótopos en los seres vivos. Al morir una planta o un animal, cesa su intercambio de carbono con el medio ambiente, pero el decaimiento radiactivo del ^{14}C no cesa jamás. Así, la relación entre la cantidad de ^{12}C y ^{14}C en los restos arqueológicos de cualquier material orgánico, es función de la cantidad de tiempo que ha transcurrido desde la muerte del ser vivo que la originó.

El tiempo de vida media para el ^{14}C es de 5,730 años. Esto significa que la concentración de ^{14}C tarda 5,730 años en disminuir a la mitad de su valor inicial. La relación $^{14}C/^{12}C$ es aproximadamente $1/10^{12}$. Con estos datos es posible conocer la edad de muestras orgánicas muy antiguas, midiendo la actividad radiactiva de ^{14}C y el carbono total en la muestra.



Figura 9.6 La edad de una momia se obtiene mediante fechado radiactivo.



DESCÚBRELO TÚ
Reacciones reloj

Introducción

Una reacción que tiene un largo período durante el cual parece que no sucede nada, y luego hay una súbita explosión de actividad (a menudo caracterizada por un cambio de color) se conoce como *reacción reloj*. Las concentraciones de los reactivos pueden ajustarse de modo que haya cambios de color de manera periódica, por lo que se les llama *reacciones oscilantes*. Aquí estudiaremos la reacción del yoduro (I^-) con el bromato (BrO_3^-), que es una reacción lenta a temperatura ambiente.

> ¿Cuál es el orden de esta reacción con respecto a cada uno de los reactivos?
> ¿Cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

La reacción que sucede es la siguiente:

$$BrO_3^- + 6\,I^-\,(ac) + 6\,H^+ \quad \rightarrow \quad 3\,I_2\,(ac) + Br^-\,(ac) + 3\,H_2O \qquad \textbf{(1)}$$

La ecuación de velocidad es de la forma

$$\text{velocidad} = k[BrO_3^-]^x[I^-]^y[H^+]^z$$

Lo que necesitamos es encontrar los valores de x, y y z, para lo cual será necesario realizar varias veces esta reacción, variando en cada ocasión la concentración de *uno* de los reactivos, manteniendo constante la de los otros dos, según se indica en la tabla 9.9.

Para conocer la velocidad de la reacción, hay que registrar el tiempo de aparición de un producto o el de desaparición de un reactivo. El método que emplearemos para seguir esta reacción, es lo que la hace una "reacción reloj". Para medir la velocidad de la reacción **(1)**, llevaremos a cabo otra reacción simultáneamente en el mismo tubo:

$$I_{2\,(ac)} + 2\,S_2O_{3\,(ac)}^{2-} \quad \rightarrow \quad 2\,I^-_{\,(ac)} + S_4O_{6\,(ac)}^{2-} \qquad \textbf{(2)}$$

Esta reacción, comparada con la reacción **(1)**, es prácticamente instantánea. El I_2 producido en **(1)** reacciona por completo con el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$ presente en la disolución. En cuanto todo el tiosulfato se consume, el I_2 producido por la reacción **(1)** permanece en la disolución para poder participar en la reacción **(3)**

$$I_2(ac) + \text{almidón}(ac) \quad \rightarrow \quad \text{intenso color azul} \qquad \textbf{(3)}$$

Cuando ya no queda más tiosulfato para reaccionar con el I_2, éste reacciona con el almidón, formando un complejo de intenso color azul. La presencia del tiosulfato y el almidón, introducen un "reloj" en nuestra reacción.

Material
- 5 tubos grandes (de 15 o 20 mL)
- 5 tubos pequeños (de 10 mL)
- 1 gradilla
- 1 cronómetro
- Ácido clorhídrico 0.1M
- yoduro de potasio 0.01M
- tiosulfato de sodio 0.001M
- bromato de potasio 0.040M
- disolución de almidón recientemente preparada
- agua destilada
- pipetas volumétricas de 2 mL
- pipeta graduada de 5 mL

Procedimiento

Combina los reactivos según se indica en la Tabla 9.9. Coloca las cantidades requeridas de $KBrO_3$, HCl y almidón, en un tubo de ensayo pequeño y en un tubo más grande, mezcla las cantidades requeridas de KI, $Na_2S_2O_3$ y H_2O. Agrega el contenido del tubo pequeño a la mezcla de reactivos en el tubo grande y empieza a tomar el tiempo. Agita bien el tubo durante el proceso de reacción, pero sin permitir que se derrame. Anota el tiempo al instante que aparezca la coloración azul.

Para cada prueba, obtén el valor promedio de los tiempos de reacción registrados por todos tus compañeros. El inverso de éste, nos dará una velocidad relativa en s^{-1}. También calcula la concentración inicial de cada uno de los reactivos en cada prueba, y llena con todos estos valores la Tabla 9.10.

Identifica una pareja de pruebas en las que se mantengan constantes las concentraciones del I^- y de H^+ ,y se varíe la del BrO_3^-. Analizando como varía la velocidad de la reacción con respecto a la concentración de BrO_3^- para esta pareja de pruebas, (con $[BrO_3^-]_1$ y $[BrO_3^-]_2$, donde $[BrO_3^-]_2$ es el doble de $[BrO_3^-]_1$) podrás deducir el valor del exponente "x" en la ecuación de velocidad, de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad}_1 = k\,[BrO_3^-]_1^x\,[I^-]^y\,[H^+]^z$$

$$\text{Velocidad}_2 = k\,[BrO_3^-]_2^x\,[I^-]^y\,[H^+]^z = k\,\{2[BrO_3^-]_1\}^x\,[I^-]^y\,[H^+]^z$$

$$\frac{\text{Velocidad}_1}{\text{Velocidad}_2} = \frac{k\,[BrO_3^-]_1^x\,[I^-]^y\,[H^+]^z}{k\{2[BrO_3^-]_1\}^x\,[I^-]^y\,[H^+]^z} = \left[\frac{1}{2}\right]^x$$

Procede de manera semejante para encontrar los valores de "y" y "z".
Una vez hecho esto, determina el valor de la constante de velocidad.

Tabla 9.9
Mezclas de reacción y tiempos.

	Tubo grande			Tubo pequeño			Tiempo para la aparición del color(s)
Solución a emplear	0.010M KI	0.001M $Na_2S_2O_3$	H_2O	0.04M $KBrO_3$	0.10M HCl	Disolución de almidón	
Ion reaccionante	I^-	$S_2O_3^{2-}$		BrO_3^{2-}	H^+		
Prueba #							
1	2mL	2mL	2mL	2mL	2mL	5-6 gotas	
2	4mL	2mL	0	2mL	2mL	5-6 gotas	
3	2mL	2mL	0	4mL	2mL	5-6 gotas	
4	2mL	2mL	0	2mL	4mL	5-6 gotas	
5	1.6mL	2mL	2.4mL	1mL	3mL	5-6 gotas	

Tabla 9.10
Cálculos.

#	$[BrO_3^-]_{inic}$		$[I^-]$inic		$[H^+]$inic		t_{prom}(s)	$V_{rel}(s^{-1})$
	Cantidad de sustancia (moles)	**Molaridad**	**Cantidad de sustancia (moles)**	**Molaridad**	**Cantidad sustancia (moles)**	**Molaridad**		
1								
2								
3								
4								
5								

¿Cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Con el modelo de las colisiones explicamos los distintos factores que afectan la velocidad de una reacción. Si analizamos con más cuidado el modelo, podemos decir que todas las moléculas que están en movimiento tienen una energía cinética asociada. Mientras más rápido se muevan, mayor es su energía cinética.

Cuando dos moléculas interaccionan, parte de la energía cinética que llevaban se convierte en energía vibracional. Si la energía cinética inicial es muy grande, entonces las moléculas al chocar empezarán a vibrar fuertemente con lo cual algunos de los enlaces se romperán. El rompimiento de los enlaces es el primer paso para que se lleve a cabo una reacción. Pero, ¿qué pasa si la energía cinética es pequeña? Cuando la energía cinética no es muy grande, puede ser que las moléculas colisionen pero que no se produzca ningún rompimiento de enlaces. Como bolas de billar, las moléculas chocarán y se separarán intactas. Esto quiere decir que hay un mínimo de energía cinética que las moléculas deben de tener, para que se pueda llevar a cabo una reacción. A esta energía mínima la llamaremos *la energía de activación* (E_a).

> La energía de activación es la mínima cantidad de energía necesaria para iniciar una reacción química.

Con este modelo es fácil entender el efecto de la temperatura en la velocidad de las reacciones, porque al aumentar la temperatura la energía cinética de las moléculas aumenta, y con ello se incrementa la probabilidad de que se supere la energía de activación durante una colisión.

En la figura 9.7 se muestran dos diferentes tipos de curvas de energía potencial que se pueden presentar para la reacción general

$$A + B \rightarrow C + D$$

En ambos casos se hace la gráfica de la energía potencial en función del avance de la reacción. En estas gráficas se muestran cualitativamente los cambios en la energía potencial de los reactivos cuando se convierten en productos.

En la figura 9.7a, los productos son más estables que los reactivos. La reacción estará acompañada de una emisión de energía en forma de calor; es decir, la reacción es exotérmica. Si los reactivos son más estables que los productos, como indica la figura 9.7b, entonces se necesita energía para que se lleve a cabo la reacción; es decir, es una reacción endotérmica.

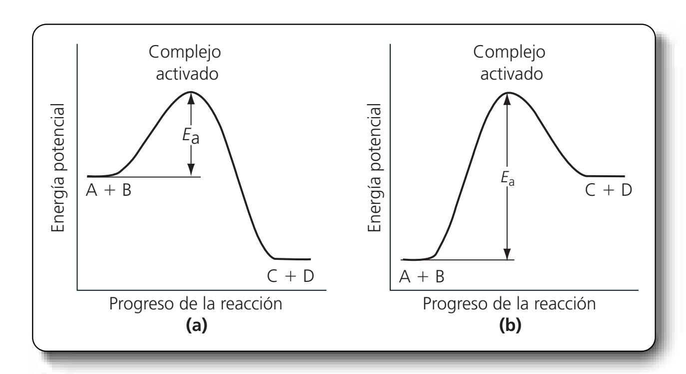


Figura 9.7
Curvas de energía potencial para ***a)*** una reacción exotérmica; ***b)*** una reacción endotérmica.

La energía de activación se puede pensar como una barrera que se tiene que vencer para llegar a los productos. La energía cinética de las moléculas de los reactivos tiene que ser mayor que la energía de activación para que la reacción proceda.

Para que los reactivos se transformen en productos durante el transcurso de una reacción, es necesaria la formación de un estado

intermedio, al que se le conoce como *complejo activado*. El complejo activado es una especie altamente inestable con una energía potencial alta, como se indica en la figura 9.7.

> El complejo activado es una especie química que se forma con las moléculas de reactivo, como resultado de una colisión, antes de que se forme el producto.

Para que los reactivos formen el complejo activado, es necesario suministrar una energía igual o mayor a la energía de activación.

Para entender mejor lo que es un complejo activado, analicemos el ejemplo de la reacción de Fe^{3+} con el ion tiocianato, SCN^-. El Fe^{3+} se encuentra en disolución acuosa. Se sabe que el Fe^{3+} en disolución acuosa estará en la forma $[FeSCN(H_2O)_6]^{2+n}$. El producto es el complejo $[FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$. Es decir, el hierro en el reactivo se encuentra enlazado a seis moléculas de agua, mientras que en el producto está enlazado a cinco moléculas de agua y a un ion tiocianato.

Para que se lleve a cabo esta transformación, es necesaria la ruptura de un enlace Fe-H_2O y la formación de un enlace Fe-SCN. A esa especie en la que se está rompiendo el enlace Fe-H_2O y formando el enlace Fe-SCN, se le conoce como *complejo activado* o *estado de transición*. (Ver figura 9.8).

El concepto de energía de activación fue concebido desde finales del siglo XIX por el químico sueco Svante Arrhenius, quien además demostró que la constante de velocidad para una reacción varía con la temperatura de acuerdo a la siguiente expresión, conocida actualmente como la **ecuación de Arrhenius**.

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y e es la base de los logaritmos naturales. A la cantidad A se le asocia con el número de choques entre las partículas reaccionantes; se ve en la ecuación que la constante de velocidad de una reacción es directamente proporcional a la frecuencia de los choques entre las partículas reaccionantes. Además, la constante de velocidad aumenta su valor cuando la energía de activación disminuye y se incrementa la temperatura.

Si obtenemos el logaritmo a cada lado de esta igualdad, nos queda:

$$\ln k = \ln Ae^{-Ea/RT} = \ln A - E_a/RT$$

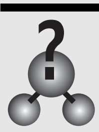
expresión que puede fácilmente identificarse con la ecuación de una recta:

$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A$$

$$y = mx + b$$

Figura 9.8
Formación del complejo activado [Fe(H2O)6(NCS)]$^{2+}$.

Una gráfica de ln k en función de $1/T$ genera una línea recta cuya pendiente es igual a $-E_a/R$, y la ordenada al origen es ln A. De esta forma se puede obtener la energía de activación de una reacción mediante una gráfica.



¿COMO SE RESUELVE?:

Energía de activación

La constante de velocidad para la reacción de descomposición del acetaldehído que se indica a continuación

$$CH_3CHO\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO\ (g)$$

se midió a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la tabla 9.11. Con estos valores calcula la energía de activación de la reacción.

Para resolver este problema se calcula el ln k y se hace la gráfica en función de $1/T$. En la tabla 9.12 se muestra el valor del ln k y $1/T$ y en la figura 9.9 se observa la gráfica correspondiente.

Con la gráfica se calcula la pendiente, y con el valor de la pendiente la energía de activación.

$$\text{Pendiente} = -2.09 \times 10^4\ \text{K} = -E_a/R$$

$$E_a = (8.314\ \text{J/Kmol})(2.09 \times 10^4\ \text{K}) = 1.74 \times 10^5\ \text{J/mol}$$

Tabla 9.11
Resultados para la reacción de descomposición del acetaldehído.

k ($L^{1/2}/mol^{1/2}$ s)	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789
T(K)	700	730	760	790	810

Tabla 9.12
Resultados para la reacción de descomposición del acetaldehído.

ln k	$1/T(K^{-1})$
−4.51	1.43×10^{-3}
−3.35	1.37×10^{-3}
−2.254	1.32×10^{-3}
−1.070	1.27×10^{-3}
−0.237	1.23×10^{-3}

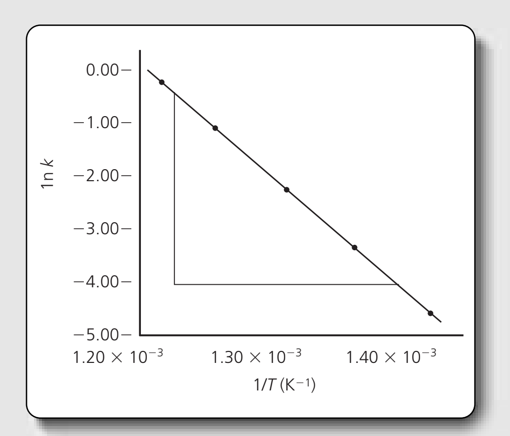
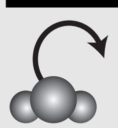


Figura 9.9
Gráfica de ln k en función de 1/T.



TE TOCA A TI:

Energía de activación

Utiliza los datos de la tabla 9.13 correspondientes a la descomposición de óxido nitroso (N_2O) en N_2 y O, para obtener mediante una gráfica la energía de activación de la reacción.

Tabla 9.13
Resultados para la descomposición de óxido nitroso.

k (L/mols)	1.87×10^{-3}	0.0113	0.0569	0.244
T(K)	600	650	700	750

EN LA RED:
Energía de activación

Entra a la página de Widener University, en Exton, Philadelphia, en la que tienen unos programas tutoriales. Para ello teclea la siguiente dirección en tu navegador:

http://science.widener.edu/svb/tutorial/

Ve al capítulo 15 y escoge el tema 4, que te va a aparecer de la siguiente forma:

Chapter 15, Principles of Reactivity: Chemical Kinetics

1. Determining Orders and Rate Constants
2. Using the Rate Law
3. First Order Processes
4. The Arrhenius Equation

Dedícate a resolver tres problemas al aplicar la expresión de Arrhenius para el cálculo de la constante de velocidad de reacción.

¿Cómo te fue?: ¿1 acierto, 2 aciertos o 3 aciertos?

CATÁLISIS

En general, para una reacción

$$A + B \rightarrow C$$

la velocidad a la que se produce “C” depende principalmente de la probabilidad de que las moléculas de A y las moléculas de B se encuentren o choquen, y de que esos choques se produzcan con la energía suficiente para dar inicio a la reacción. Los choques o encuentros entre las moléculas de A y B, son siempre más probables al aumentar la temperatura, ya que esto aumenta la velocidad a la que se mueven las partículas, o al aumentar la presión, pues con ello se incrementa la concentración de partículas. Con esto se producen más choques y éstos a su vez tienen más energía.

Sin embargo, un aumento en la temperatura o la presión de un sistema siempre acarrea consigo un considerable gasto energético, que generalmente vuelve al proceso indeseablemente más costoso.

Por otro lado, en muchos casos el aumento en la temperatura que es necesario para lograr que una reacción se lleve a cabo a una velocidad aceptable, puede resultar demasiado costoso. En estas condiciones se necesitan recipientes más resistentes a las altas temperaturas y presiones.

Las altas temperaturas y presiones también son poco deseables pues siempre aumentan la peligrosidad de un proceso. Para disminuir los riesgos, generalmente se requiere rodear al sistema reaccionante con algún tipo de sistema de enfriamiento, que de nuevo redunda en un incremento en el costo del proceso.

Así, queda claro que encontrar algo que incremente la velocidad de una reacción sin requerir altas temperaturas o presiones, es algo anhelado. Por esta razón en estos momentos, en casi todos los países del mundo, hay químicos, físicos e ingenieros, realizando investigación sobre catálisis y catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, con la peculiaridad de que el catalizador no se consume durante la reacción.

A la sustancia que modifica la velocidad de una reacción, sin consumirse durante la misma, se le llama catalizador.

En general, una reacción química que involucra a un catalizador se escribe de la siguiente forma:

$$A + B \xrightarrow{\text{catalizador}} C$$

En general se busca que los catalizadores aceleren las reacciones, pero éstos también pueden hacer que la velocidad de la reacción sea menor.

En la mayoría de los casos, los catalizadores aceleran las reacciones porque disminuyen la energía de activación de los procesos. En la figura 9.10 se observa cómo un catalizador que acelera las reacciones disminuye la energía de activación. En las gráficas se ve que la energía de reactivos y productos no se modifica con la presencia del catalizador. Lo único que disminuye es la energía de activación.

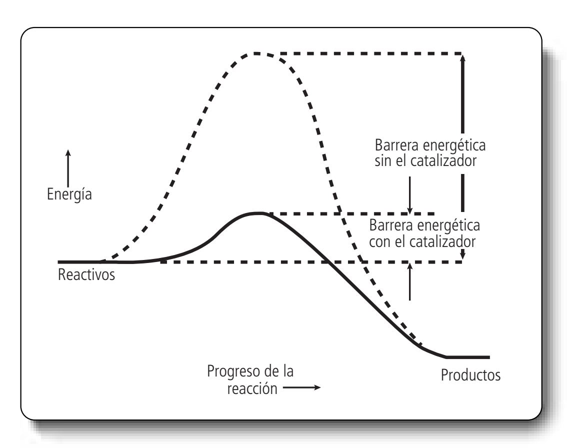
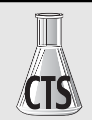


Figura 9.10
Gráfica de energía de activación con y sin catalizador.

Existen dos tipos de catálisis, la **catálisis homogénea** y la **catálisis heterogénea**. En la catálisis homogénea, todas las sustancias –los reactivos, los productos y el catalizador– se encuentran en una misma fase, que puede ser líquida o gaseosa. En la catálisis heterogénea, en cambio, el catalizador es un material sólido, mientras que las especies reaccionantes y los productos suelen estar en forma líquida o gaseosa. Esta última situación tiene la ventaja de que es muy sencillo separar al catalizador de los productos al final de la reacción, pero tiene como desventaja que hay menos contacto entre las partículas que deben reaccionar y el propio catalizador, que cuando éste se encuentra *homogéneamente* combinado con ellas.



CTS Ambiental:

El convertidor catalítico

En los automotores, idealmente, la energía mecánica utilizada para mover al vehículo, proviene de la energía química liberada durante la *combustión* de la gasolina, la cual es una mezcla de hidrocarburos, sustancias compuestas únicamente de carbono e hidrógeno. Estas sustancias, al reaccionar con el oxígeno del aire y con la ayuda de una chispa, producen *ideal y únicamente* dióxido de carbono (CO_2) y agua, las mismas sustancias que se obtienen como productos durante la respiración de todos los seres vivos.

Desgraciadamente, los motores de combustión interna no son máquinas químicas tan eficientes como los seres vivos, y dentro de ellos, la combustión arroja, además de CO_2 y agua, algo de hidrocarburos que no reaccionaron y monóxido de carbono (CO). Éste último es un gas realmente tóxico para los seres vivos. En los animales que utilizan hemoglobina para acarrear el oxígeno, como nosotros, el monóxido de carbono puede ocupar el lugar del oxígeno de manera irreversible. Es decir, si una molécula de hemoglobina se encuentra con una molécula de CO, esta molécula de hemoglobina nunca más será útil para la respiración.

Otros de los productos indeseables y tóxicos, provenientes de la ineficiente combustión en los motores de los vehículos, son los óxidos de nitrógeno, conocidos como NO_x. El nitrógeno en estas moléculas proviene del supuestamente inerte nitrógeno atmosférico, que constituye aproximadamente el 80% del aire que respiramos. Este gas nitrógeno está constituido por moléculas formadas por dos átomos de nitrógeno unidos mediante un triple enlace, $N\equiv N$. Esto quiere decir que es muy difícil separar a los átomos de nitrógeno y formar otras moléculas.

Sin embargo, a las elevadas temperaturas a las que se encuentra la cámara de combustión de un automóvil, (alrededor de 1500°C), el oxígeno y el nitrógeno del aire forman primero el gas NO, que al salir por el escape y encontrar más oxígeno disponible, forma NO_2.

Es este último, gracias a su color pardo rojizo, el que le da al aire de las grandes ciudades su característico mal aspecto.

Para mejorar la calidad de vida en las grandes ciudades, lo que se desea es eliminar a los indeseables CO y NO, convirtiéndolos en sustancias inocuas, como son el CO_2 y el N_2

La palabra catalizador, fue acuñada por el químico sueco Berzelius en 1835, y ya desde entonces se conocía la propiedad que tienen algunos metales nobles de acelerar algunas reacciones entre gases. Estos metales tienen la capacidad de adsorber en su superficie a cierto tipo de moléculas gaseosas. De esta manera, la probabilidad de que una molécula de reactivo gaseoso libre, se encuentre con una molécula de otro reactivo gaseoso, aumenta considerablemente si éste último se encuentra fijo sobre la superficie del catalizador.



Figura 9.11
La ciudad de México tenía una alta contaminación.

Los convertidores catalíticos que se usan actualmente, están hechos de Pt, Pd y Rh dispersos sobre una capa de alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3) sobre una especie de panal hecho de material cerámico. El platino y el paladio catalizan las reacciones de oxidación necesarias, que son de dos tipos: por una parte la oxidación de CO a CO_2 y por otra, la de hidrocarburos, a CO_2 y agua. El rodio, por su parte, cataliza la reducción del óxido de nitrógeno, NO a nitrógeno elemental, N_2. El beneficio por el uso de estos convertidores catalíticos en un número cada vez mayor de automóviles se ve reflejado sobre todo en las grandes ciudades, cuando se reduce la contaminación.

Por ejemplo, en la ciudad de México, después de nueve años de que los autos nuevos traían integrado un convertidor catalítico, el año 2000 fue el primer año en la última década en que no hubo contingencias ambientales.

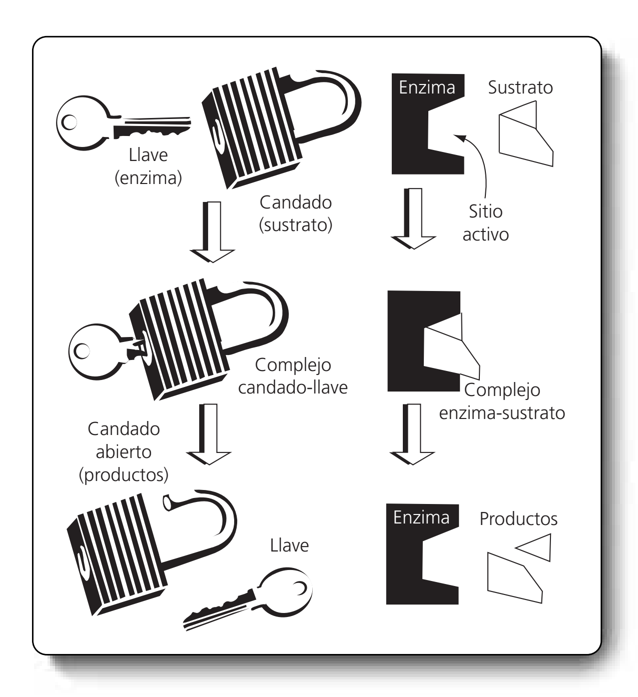
Enzimas

Dentro de una célula pueden llevarse a cabo, sin necesidad de aplicar altas temperaturas o presiones, reacciones químicas que en un matraz son prácticamente imposibles. Si acaso lográsemos llevar a cabo una de esas reacciones en un matraz, sería muy lenta y la pureza del producto muy baja, porque lo más probable es que se obtuviera una mezcla de productos. En un ser vivo, dentro de una célula, esa misma reacción da lugar a un solo producto, con 100% de rendimiento. ¿Qué hay de mágico en las células?

En una célula promedio existen aproximadamente 3000 catalizadores diferentes, cada uno especializado en optimizar una reacción en particular. A estos catalizadores biológicos se les conoce como *enzimas.*

> Las enzimas son catalizadores biológicos.

Las enzimas son un tipo de proteínas. Las proteínas son moléculas muy grandes formadas por una secuencia de aminoácidos. Debido a su gran tamaño, es muy difícil saber cómo es exactamente una molécula de proteína, y en particular, de una enzima. En la actualidad se ha resuelto la estructura completa de sólo unas cuantas enzimas. Sin embargo, puede inferirse por su comportamiento químico, que de manera general, una enzima es capaz de acomodar en alguna parte de su estructura a las moléculas cuya reacción cataliza, liberándolas una vez que la reacción se ha llevado a cabo.



Un modelo muy utilizado para representar este proceso, es el de llave–cerradura, que propone que el sitio de la enzima donde se lleva a cabo la reacción catalizada, conocido como el *sitio activo,* hace las veces de cerradura, mientras que las moléculas que reaccionarán, conocidas como sustratos, hacen las veces de llave. Este modelo permite ilustrar la alta especificidad de las enzimas.

Figura 9.12
Modelo llave-cerradura, que explica la actividad de las enzimas.



CTS Salud:
Fenilcetonuria

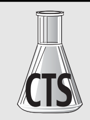
Muchas enfermedades, principalmente hereditarias, se deben a la ausencia o ineficiencia de una sola enzima en particular. Un ejemplo es el albinismo, que es causado por la falta de la enzima tirosinasa, que participa en la producción del pigmento (melanina) presente en la piel, ojos y cabello, a partir de un aminoácido llamado tirosina. Otro ejemplo es la fenil-cetonuria, célebre gracias a los fabricantes de refrescos bajos en calorías.

La sustancia edulcorante baja en calorías más utilizada en los últimos años (el aspartame, o nutrasweet) es una molécula formada por dos aminoácidos presentes en un gran número de proteínas, uno de los cuales es la fenilalanina. En las personas sanas, esta sustancia no produce ningún efecto secundario. Sin embargo, en los fenil-cetonúricos, este edulcorante puede ser fatal. Los fenil-cetonúricos carecen de una enzima llamada fenilalanina hidroxilasa, que participa en el metabolismo de la fenilalanina. Esta carencia provoca una acumulación de fenilalanina, que al encontrarse en exceso, bloquea varios otros procesos metabólicos. La falta de esta particular enzima, una de los miles de distintas enzimas presentes en el cuerpo humano, llega a provocar daños graves al sistema nervioso que pueden llegar hasta el retraso mental o los ataques epilépticos.

En la actualidad la fenilcetonuria se detecta en pruebas realizadas en los recién nacidos. Una de cada 10,000 personas sufre esta deficiencia. No existe en la actualidad ningún tratamiento capaz de modificar la información genética de las personas con enfermedades como éstas, para hacer que sus organismos logren producir las enzimas faltantes. En el caso de la fenilcetonuria, los pacientes deben llevar una dieta muy estricta en la que se evita la presencia de proteínas con alto contenido en fenilalanina. Se han desarrollado inclusive fórmulas de leche especiales para bebés con fenilcetonuria, pues aún la leche materna puede causarles enorme daño.



Figura 9.13
Los fenil-cetonúricos no pueden consumir refrescos dietéticos.



CTS Ambiental:
Fijación de nitrógeno

Cerca del 80% del aire que respiramos es nitrógeno, mientras que en la corteza terrestre, la abundancia del nitrógeno apenas alcanza a ser de 19 partes por millón. Por otro lado, las proteínas contienen aproximadamente 15% en peso de este elemento. Sin embargo, sólo unos cuantos organismos primitivos son capaces de aprovechar directamente esa enorme fuente de nitrógeno que es la atmósfera. Las plantas, por ejemplo, sólo pueden utilizar el nitrógeno presente en el suelo, ya sea en forma de nitratos, (NO_3^-) o de amonio, (NH_4^+).

Los organismos animales, como nosotros, para poder crecer y mantenerse, requieren, para su propia síntesis de proteínas, ingerir el nitrógeno ya incorporado en aminoácidos, que a su vez provienen de las proteínas de las plantas y animales con los que nos alimentamos.

Con el incremento de la población en nuestro planeta, lograr una alta productividad de las cosechas es una de las principales preocupaciones. La presencia de nitrógeno disponible en el suelo de cultivo, suele ser el factor de más peso en el rendimiento agrícola. En la actualidad se producen en el mundo alrededor de 120 millones de toneladas de amoniaco (NH_3) al año, de las cuales, aproximadamente el 85% se utiliza como fertilizante. (Ver figura 9.14).

La producción industrial de amoniaco está basada en la reacción directa de nitrógeno e hidrógeno, ambos en estado elemental. El proceso requiere una enorme cantidad de energía, puesto que romper el triple enlace de las moléculas de nitrógeno es bastante difícil. Los métodos empleados actualmente están basados en el proceso desarrollado por Haber y Bosh en Alemania a principios del siglo xx, y difieren de aquél solamente en la fuente de hidrógeno elemental y en la naturaleza de los catalizadores.

La reacción principal es la siguiente:

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \xleftrightarrow{\text{Fe/400°C/200atm}} 2\ NH_3\ (g)$$

la información arriba de la flecha indica las condiciones en las que la reacción se lleva a cabo: temperatura de 400 grados centígrados, presión de 200atm (20,265 kPa) y “Fe” se refiere al uso de un catalizador a base de hierro, pero cuya naturaleza es por lo general secreta y protegida por patentes.

Sin embargo, existen unas bacterias, del género *Rhizobium*, que viven en los nódulos de las raíces de las plantas leguminosas (frijoles, chícharos, cacahuates, etcétera.) capaces de obtener amoniaco a partir del nitrógeno del aire, a temperatura y presión ambiental. El secreto está en el catalizador que ellas emplean. En estas bacterias, se ha identificado una enzima a la que se le ha dado el nombre de “nitrogenasa” y en la que en su sitio activo se encuentran varios átomos de hierro rodeados de átomos de azufre, y, sorprendentemente, un átomo de molibdeno. El molibdeno es el único metal de la segunda serie de elementos de transición, que se encuentra de manera natural en los seres vivos.

En la corteza terrestre sólo hay 1.2 ppm de molibdeno, sin el cual, la vida como la conocemos, sería inconcebible, puesto que ese átomo de molibdeno parece que hace la diferencia para poder obtener amoniaco a partir de nitrógeno atmosférico en las bacterias *Rhizobium* y algún tipo de algas azules.



Figura 9.14
Un campo de cultivo.



MECANISMOS DE REACCIÓN

En química nos interesamos por conocer no sólo qué sustancias son las que se forman al mezclar una sustancia *A* con una sustancia *B*, también nos interesa entender *cómo* se lleva a cabo esta transformación. Los pasos que ocurren para que se lleve a cabo una reacción se denominan el *mecanismo de una reacción.*

El mecanismo de una reacción se refiere a la serie de pasos o de reacciones simples que se llevan a cabo y que representan el progreso de una reacción global.

Del estudio de la velocidad de las reacciones y mediante las ecuaciones de velocidad, se obtiene información acerca del mecanismo de una reacción.

Consideremos una reacción que se lleva a cabo en un solo paso. Para este tipo de reacciones, la **molecularidad** es el número de moléculas (o iones) que participan en ella. Una reacción puede entonces ser unimolecular, bimolecular, o trimolecular, (las reacciones en la que participan cuatro o más especies químicas al mismo tiempo son extremadamente poco probables, por lo que no se postulan). Sin embargo, la mayor parte de las reacciones químicas no se llevan a cabo en un solo paso, sino a través de varios. En este tipo de reacciones, a cada paso se le puede describir por su molecularidad.

La molecularidad de una reacción de un solo paso determina su orden de reacción. En este caso, y sólo en este caso, sus coeficientes estequiométricos coinciden con los exponentes en la ecuación de velocidad. Por ejemplo, en la reacción:

$$A + 2\,B \rightarrow \text{productos}$$

La molecularidad de esta reacción es de tres, es decir, es una reacción trimolecular que se lleva a cabo mediante el encuentro de una partícula de *A* y dos partículas de *B*. Esta es una reacción en un solo paso. Como la molecularidad de una reacción de un solo paso determina su orden de reacción, entonces el orden total de esta reacción es de tres, y la ecuación para la velocidad es:

$$\text{velocidad} = k[A]\,[B]^2$$

¡Cuidado! El método de derivar ecuaciones de velocidad a partir de la molecularidad sólo puede utilizarse cuando la reacción química se lleva a cabo en un solo paso, y desgraciadamente, es imposible saber el número de pasos a través de los cuales se lleva a cabo una reacción, a menos que se haga un seguimiento de la variación en las concentraciones de los reactivos o los productos: es decir, a menos que se haga un estudio de la velocidad de la reacción.

Una vez que se ha realizado el estudio de la velocidad y se ha encontrado una ecuación de velocidad, se *propone* un mecanismo para la reacción que debe basarse en la propia ecuación de velocidad y en alguna otra evidencia experimental disponible, por ejemplo, la detección de un intermediario. Un mecanismo de reacción es una *hipótesis* sobre los pasos que se llevan a cabo en una reacción. Veamos un par de ejemplos.

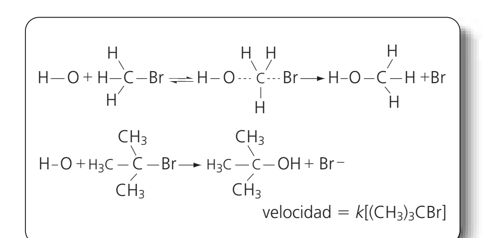


Figura 9.15
Mecanismo de la reacción de bromuro de metilo con OH^-.

La ecuación de velocidad obtenida experimentalmente para la reacción entre el bromuro de metilo (CH_3Br) y el ion hidroxo (OH^-) para dar metanol (CH_3OH) e ion bromuro, indica que ésta es una reacción de segundo orden:

$$CH_3{-}Br + OH^- \rightarrow CH_3{-}OH + Br^- \qquad \text{velocidad} = k[CH_3Br][OH^-]$$

Con esta ecuación de velocidad es congruente la *propuesta* de que la reacción se lleva a cabo en un solo paso bimolecular, en el que los reactivos pasan por un estado de transición en el cual el OH^- se acerca al átomo de carbono, del lado opuesto al átomo de Br, para que luego éste último salga, quedándose el OH^- en su lugar, como se indica en la figura 9.15.

Sin embargo, al estudiar la velocidad de una reacción muy semejante, como es la reacción en la que un OH^- reacciona con el bromuro de terbutilo para dar terbutanol y Br^-, se encuentra que ésta es de primer orden, pues depende únicamente de la concentración de bromuro de terbutilo, como se indica en la figura 9.16.

Figura 9.16
Reacción de bromuro de terbutilo con OH^-.

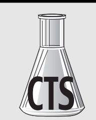
Esta ecuación de velocidad sugiere, por lo pronto, que esta reacción tiene un mecanismo distinto a la anterior. A pesar de ser semejantes en la naturaleza del grupo entrante y el grupo saliente, el compuesto sobre el cual se lleva a cabo la transformación es notoriamente distinto en este caso; en lugar de tres pequeños átomos de hidrógeno, ahora hay tres grupos metilo, unidos al átomo de carbono sobre el cual se lleva a cabo la transformación.

Figura 9.17
Mecanismo de la reacción entre el bromuro de terbutilo y OH^-

Es lógico suponer que la diferencia en el comportamiento de esta reacción puede atribuirse a los tres metilos que en este caso están unidos al átomo de carbono sobre el cual se lleva a cabo el intercambio de Br^- por OH^-. Es probable que estos tres grupos metilo impidan al OH^- acercarse e interaccionar con el átomo de carbono central. Se busca entonces otro posible camino para la reacción. Se puede proponer, por ejemplo, que la reacción se lleva a cabo en dos pasos: el primero es la disociación del bromuro de terbutilo en Br^- y $(CH_3)_3C^+$, y el segundo es el ataque del OH^- al ion $(CH_3)_3C^+$, como se observa en la figura 9.17.

Analizando la naturaleza de los procesos que se llevan a cabo en estos dos pasos, se espera que el primero sea más lento que el segundo, porque en este primer paso se necesita romper un enlace estable para generar dos especies de carga opuesta. El segundo paso, en cambio, consiste en la formación de un enlace a partir de dos especies que se atraen debido a que poseen cargas opuestas. Si la velocidad del primer paso es mucho más lenta que la del segundo, la velocidad de la reacción global prácticamente depende de manera exclusiva de la velocidad de este primer paso, lo que se refleja en la forma de la ecuación de velocidad. Por esta razón, a este paso se le llama **el paso determinante de la reacción**.

El paso determinante de una reacción es la porción del mecanismo de reacción que se lleva a cabo a la menor velocidad.



CTS Salud:
Ácidos nucleicos

Como ya hemos mencionado. las proteínas son macromoléculas constituidas por cadenas de unidades llamadas aminoácidos. Aunque a partir de todas las fuentes naturales existentes se han aislado y caracterizado más de 100 aminoácidos diferentes, sólo 20 de ellos son los que forman parte de las proteínas presentes en todos los seres vivos. Las proteínas más pequeñas, como la insulina, están formadas por unos 50 aminoácidos, con un peso molecular cercano a 5,000, mientras que las más grandes, como algunas hemocianinas, que acarrean el oxígeno en los moluscos, llegan a tener pesos moleculares de varios millones.

Para sintetizar una proteína pequeña, de unas 50 unidades de aminoácidos a partir de 20 distintos de éstos, existen nada menos que... ¡20^{50} o 10^{65} posibles combinaciones diferentes de secuencias! En el cuerpo humano existen aproximadamente 100,000 diferentes proteínas, ¿Cómo es que una célula humana es capaz de seleccionar entre el enorme número de posibilidades únicamente aquéllas que corresponden a alguna de las proteínas que necesita para su funcionamiento?

Las moléculas encargadas de la síntesis de proteínas son los ácidos nucleicos: el ácido ribonucleico (ARN) y el ácido desoxirribonucleico (ADN). Éstos están formados por moléculas gigantes compuestas por sólo cuatro tipos diferentes de unidades. Cada una de estas unidades recibe el nombre de nucleótido y consiste de una **base púrica** o de una **base pirimidínica**, una molécula de azúcar (**ribosa** en el ARN y **desoxirribosa** en el ADN) y un grupo fosfato. Las bases púricas son la adenina (A) y la guanina (G), que se encuentran tanto en el ADN como en el ARN. La bases pirimidínicas son la timina (T), la citosina (C) y el uracilo (U); la primera sólo se encuentra en el ADN y la última sólo en el ARN.

Figura 9.18
Moléculas de las bases púricas.

Figura 9.19
Moléculas de las bases pirimidínicas

Figura 9.20.
El azúcar del ADN es la desoxirribosa, que aquí se muestra unida a un fosfato. A la derecha se presenta la unión de ribosa con fosfato, propia del ARN.

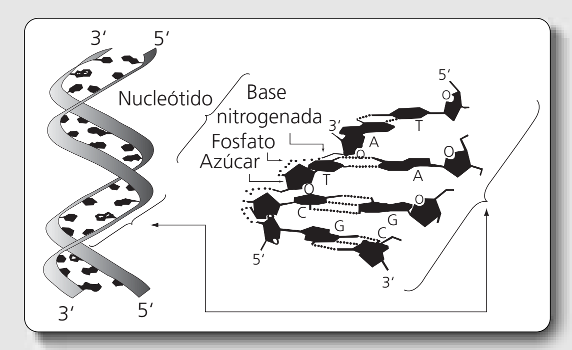


Figura 9.21
Estructura de la molécula del ADN. El ADN es una doble hélice donde cada una de ellas es un polímero formado por nucleótidos. Cada nucleótido está formado por una molécula de azúcar, llamada desoxirribosa, una base púrica o pirimidínica y un grupo fosfato. Las dos cadenas del ADN se unen entre sí a través de enlaces tipo "puente de hidrógeno" que se forman entre las bases complementarias (A con T y G con C). Así, quedan orientadas hacia el interior de la doble hélice las bases unidas por puentes de hidrógeno y hacia el exterior quedan los azúcares y los fosfatos).

Cada nucleótido está unido a otro mediante enlaces puente de hidrógeno entre una base púrica y una pirimidínica: la citosina siempre está unida a una guanina y la adenina siempre está unida a una timina si se trata de ADN o a un uracilo si se trata de RNA. A su vez, los grupos fosfato sirven de unión entre dos nucleótidos consecutivos. (Ver figura 9.22).

Las grandes preguntas de la genética pronto fueron respondidas al conocerse la estructura del ADN y establecerse el dogma central de la biología moderna.

1. ¿Cómo es que la información genética, la cual está almacenada en el ADN, se transforma o es traducida y utilizada para lograr la síntesis de proteínas?

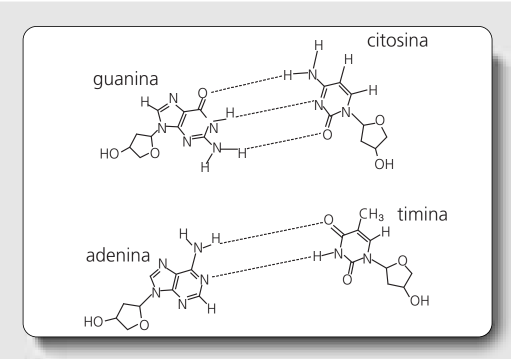


Figura 9.22
Apareamiento entre bases complementarias. Las dos hebras del ADN permanecen unidas debido a la presencia de dos puentes de hidrógeno entre la timina (T) y la adenina (A) o de tres puentes de hidrógeno entre la citosina (C) y la guanina (G).

2. ¿Cómo es que el ADN es capaz de transmitirse de padres a hijos, manteniendo la información constante a lo largo de generaciones?
3. ¿Cómo es que están organizados los genes en el ADN y cómo es que la célula regula la expresión de ellos?

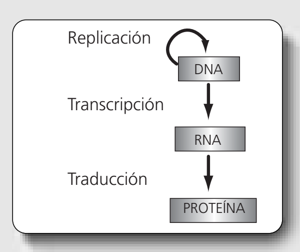


Figura 9.23
El dogma central de la biología. Este dogma indica el flujo de la información genética. En el ADN se encuentran todos los genes, en todos los núcleos de todas las células de los organismos vivos. A partir de esta molécula de doble hélice una célula sintetiza todas sus proteínas. Para lograrlo se llevan a cabo dos mecanismos: la transcripción que es la síntesis de moléculas de ARN mensajero a partir del ADN como molde, y la traducción que es la síntesis de proteínas a través de la "lectura" de las moléculas del ARN mensajero en los ribosomas.

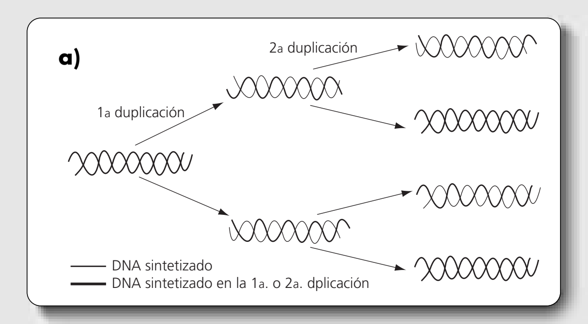


Figura 9.24a
Replicación del ADN. ***a)*** La información genética contenida en las moléculas del ADN es perpetuada mediante la replicación. ***b)*** Durante este proceso las dos cadenas de la doble hélice se separan y cada una sirve para sintetizar una cadena complementaria.

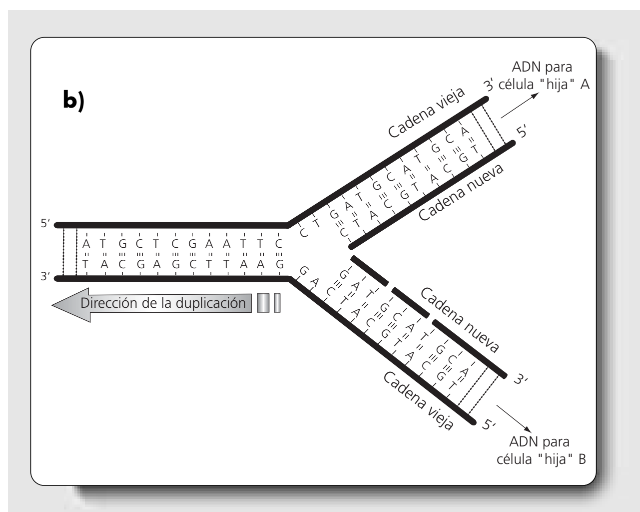


Figura 9.24b
Cada A en una rama del ADN genera la síntesis de una T, cada T genera la de una A, cada G genera la síntesis de una C y cada C la de una G. Así la replicación lleva a cabo la duplicación del ADN.

El secreto de la síntesis de proteínas se encuentra en el orden que llevan las bases en una molécula de ARN. Se sabe actualmente que cada uno de los veinte aminoácidos es “reconocido” por una particular secuencia de tres nucleótidos, de modo que la secuencia total de nucleótidos genera una secuencia particular de aminoácidos que al unirse mediante enlaces peptídicos, constituyen alguna proteína en particular. En la actualidad se conoce que la velocidad de la reacción de síntesis de proteínas en la célula es de aproximadamente ¡dos aminoácidos por segundo!

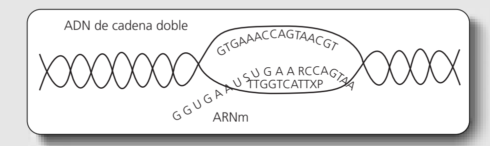


Figura 9.25
El fenómeno de la transcripción. Las moléculas de ARN mensajero (ARNm en la figura) son sintetizadas a partir de regiones específicas utilizando como molde una de las dos cadenas del ADN. Cada A en el ADN genera la síntesis de una T, cada T genera la de una U, cada G genera la síntesis de una C y cada C la de una G.



QUÍMICA IBEROAMERICANA:
Ingeniería genética

Hay varios momentos importantes en la ciencia de la genética:

1. La contribución de Gregor Mendel quien demostró en plantas, hacia 1860, que las diferencias morfológicas entre los miembros de familias y especies son el resultado de diferencias en elementos genéticos discretos, a los que él denominó genes.
2. En 1944, los investigadores ingleses Avery, McLeod y Mac Carthy demostraron conclusivamente que la capacidad de transformar bacterias no patógenas en bacterias patógenas, reside en un solo tipo de molécula: el ácido desoxirribonucleico ADN.
3. El aporte de James Watson y Francis Crick, quienes en 1953 descubrieron la estructura molecular del ADN, la famosa doble hélice.
4. Cohen y Boyer realizaron en 1973 el primer experimento de ingeniería genética, la clonación molecular del ADN de una rana en la bacteria *Escherichia coli*. Bolívar y colaboradores, desde 1977, construyeron plásmidos como vehículos moleculares para la clonación, caracterización y expresión de material genético. A partir de esta aportación se dio por primera vez la clonación de un gen humano, el de la producción de insulina, dentro del material genético de la *Escherichia coli*.

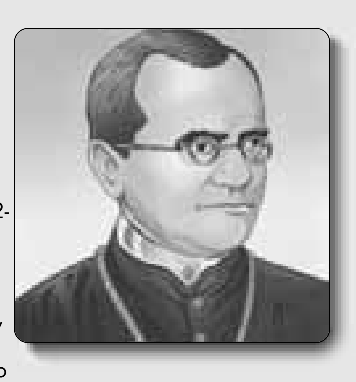


Figura 9.26
Gregor Mendel (1822-1884) fue el primero en demostrar los principios básicos de las leyes de la herencia y, gracias a su esfuerzo, nace la genética como disciplina científica. Sus trabajos con chícharos y flores, le permitieron formular estos fundamentos, los que luego permanecieron en el olvido hasta principios del siglo XX.

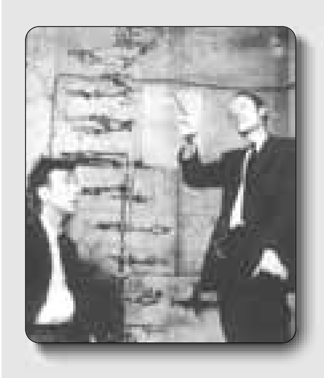


Figura 9.27
Watson y Crick frente a su modelo del ADN.



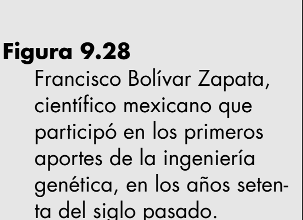


Figura 9.28
Francisco Bolívar Zapata, científico mexicano que participó en los primeros aportes de la ingeniería genética, en los años setenta del siglo pasado.

La ingeniería genética puede definirse como

> La manipulación deliberada e *in vitro* (en un tubo de ensayo) de la información genética, con miras al análisis genético o a la edición molecular del material genético de los organismos vivos, orientado al mejoramiento de una especie.

Los procedimientos que se utilizan reciben el nombre de métodos del ADN recombinante o clonación molecular del ADN.

Se basa principalmente en dos tipos de herramientas celulares. La primera de ellas son las propias enzimas que utiliza la célula en sus procesos internos para el manejo de su material genético. El otro tipo de herramientas son los vehículos moleculares de clonación del ADN que permiten la replicación de fragmentos de ácido nucleico incapaces de hacerlo de forma autónoma.

Dentro de las enzimas, podemos identificar las nucleasas, las fosfatasas, las cinasas y las ligasas.

Las nucleasas son enzimas de restricción que permiten romper el ADN en cierto punto de la secuencia de bases púricas y pirimídicas. Por ejemplo, la enzima *EcoRI* corta el ADN en el punto especificado por la flecha, en la secuencia de bases G⇓AATTC (ver figura 9.29).

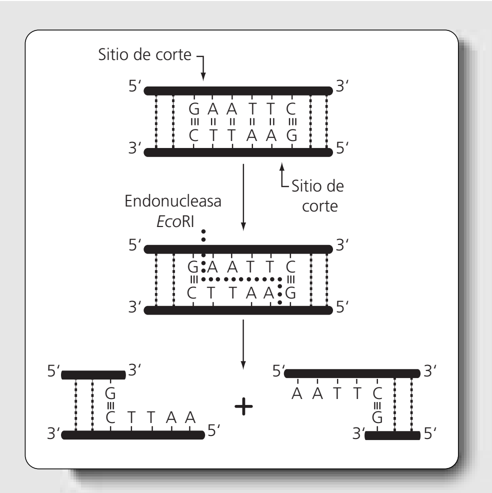


Figura 9.29
Digestión del ADN por la nucleasa EcoRI.
La figura muestra el sitio de reconocimiento y el corte del ADN por la enzima de restricción EcoRI.

Las fosfatasas eliminan los grupos fosfato que se encuentran en los extremos del ADN. Las cinasas llevan a cabo la acción contraria a las fosfatasas.

Las ligasas hacen la labor inversa de las nucleasas, en la que llevan a cabo la fusión de dos pedazos de ADN. (Ver figura 9.30).

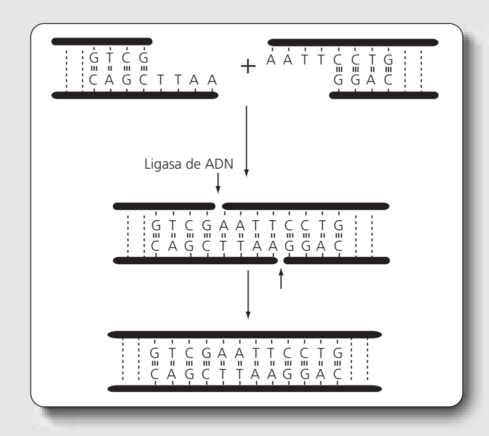


Figura 9.30
Mecanismo de acción de la enzima ligasa. La enzima ligasa une covalentemente dos cadenas de ADN previamente unidas entre sí a través de puentes de hidrógeno.

Otra enzima muy empleada dentro de la ingeniería genética es la polimerasa del ADN. Esta enzima cataliza la síntesis de las nuevas cadenas del ADN, usa como molde una de las cadenas originales, es por tanto una de las enzimas clave para la replicación del ADN.

Además de las enzimas que manejan ácidos nucleicos, otro tipo de herramientas fundamentales de la ingeniería genética son los llamados vehículos moleculares para la clonación, manipulación y expresión del ADN. Entre este tipo de moléculas se encuentran los ADN de los virus y los elementos cromosomales llamados plásmidos. Los plásmidos están constituidos por una doble cadena de ADN circular y se les encuentra en forma natural en una gran variedad de microorganismos.

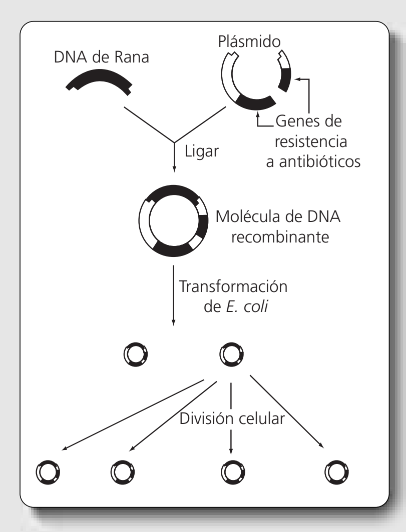


Figura 9.31
Primer experimento de clonación molecular de ADN en un plásmido. El ADN de rana que se clonó fue previamente digerido por la nucleasa de restricción EcoRI, misma enzima que fue empleada para digerir el ADN del plásmido. Posteriormente, al poner en contacto estos dos fragmentos de ADN, se asociaron por sus extremos en presencia de la enzima ligasa del ADN, por lo que se formaron uniones covalentes entre ellos. La inserción del plásmido en la *Escherichia coli* hace posible la replicación del plásmido a través de la división celular.

En la figura 9.31 se presenta como ejemplo la fabricación del primer plásmido empleado para clonar un gen del ADN de una rana en la *Escherichia coli*.

Las primeras aplicaciones de la ingeniería genética surgieron a partir del primer experimento de clonación expresado más arriba. La importancia de producir grandes cantidades de proteínas de origen humano en microorganismos, las que normalmente se encontraban en cantidades extremadamente pequeñas en los seres humanos, no era una idea presente únicamente en la mente de los científicos, sino también en la de los industriales.

Dice James Watson: "En 1976 nace la biotecnología moderna cuando la metodología para la clonación del ADN, la síntesis química de oligonucleótidos y la expresión genética convirgieron en un único experimento, en el cual una proteína humana fue expresada a partir de ADN sintético usando técnicas de ADN recombinante".

La ingeniería genética ha traído toda una serie de controversias sobre el posible buen o mal uso de esta técnica. Hoy se discuten ampliamente los aspectos éticos y morales de la investigación genética. La ingeniería genética permite ahora el manejo de información biológica específica de cada individuo para conocer tanto las alteraciones genéticas que producen enfermedades, así como la predisposición a ellas. Sin embargo, los resultados de estas pruebas pueden ser empleados dentro y fuera de contextos médicos con diferentes fines, por tanto, se debe considerar el posible control social que podría ejercerse con tal información. De ahí la importancia de definir quiénes deben tener acceso a esta información biológica de los individuos, tomando en cuenta los aspectos éticos y morales, así como los límites propios de la investigación genética, a fin de evitar abusos.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Velocidades de reacción

1. El cinc reacciona con el ácido clorhídrico. La ecuación química que representa esta reacción es la siguiente:

$$Zn\ (s) + HCl\ (ac) \rightarrow ZnCl_2\ (ac) + H_2\ (g)$$

a) Haz una gráfica de la variación de la concentración de HCl en función del tiempo.
b) Haz una gráfica de la variación de la concentración de ZnCl2 en función del tiempo.

2. Describe dos formas con las que podrías seguir la velocidad de la siguientes reacciones:

a) $Cu\ (s) + 2HNO_3\ (ac) \rightarrow Cu(NO_3)_2\ (ac) + H_2\ (g)$
b) $CuSO_4\ (ac) + Zn\ (s) \rightarrow ZnSO_4\ (ac) + Cu\ (s)$
c) Magnesio sólido más ácido nítrico acuoso.

3. A una cierta temperatura, una tira de magnesio reacciona con una disolución de ácido clorhídrico 2 M y produce 0.0007 moles de hidrógeno gaseoso en 30 segundos.
a) ¿Cuál es la velocidad de la reacción en moles por segundo?
b) Si se cambia la concentración de ácido y se utiliza una 7 M, ¿qué pasará con la velocidad de la reacción? Justifica tu respuesta.
c) Si se aumenta la temperatura al doble, ¿qué pasará con la velocidad de la reacción? Justifica tu respuesta.
d) Si se utiliza magnesio en polvo, ¿qué pasará con la velocidad de la reacción? Justifica tu respuesta.

4. El yodo-137 es una sustancia radioactiva. Se utiliza para detectar enfermedades de la tiroides. En un periodo de cuatro días, 100 mg de yodo decaen a una velocidad promedio de 7.3 mg /día. ¿Qué cantidad de I-137 habrá después de cuatro días, si la muestra inicial es de 250 mg?

5. El dióxido de carbono reacciona con el agua de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CO_2\text{ (g)} + H_2O\text{ (l)} \rightarrow H^+\text{ (ac)} + HCO_3^-\text{ (ac)}$$

A 37°C, en las células animales, dos moléculas de dióxido de carbono reaccionan con dos moléculas de agua por minuto.
a) ¿Cuántas moléculas de CO_2 reaccionarán en un día?
b) Una molécula de enzima cataliza la reacción. Con esta enzima, 3.6×10^7 moléculas de dióxido de carbono reaccionan cada minuto. En este caso, ¿Cuántas moléculas de CO_2 reaccionarán en un día?
c) ¿Cuántas veces se acelera la reacción con la presencia de la enzima?

6. A 20°C una disolución al 3% en volumen de peróxido de hidrógeno produce 15 mL de oxígeno gaseoso en 120 segundos.
a) ¿Cuál es la velocidad de la reacción?
b) Si la velocidad de la reacción se duplica por cada 10° que se aumenta la temperatura, ¿en cuánto tiempo se producirá la misma cantidad de oxígeno si la temperatura ahora es de 45°C?

Factores que afectan la velocidad de las reacciones

7. El hidrógeno y el cloro reaccionan a 400°C de acuerdo con la ecuación:

$$H_2\text{ (g)} + Cl_2\text{ (g)} \rightarrow 2HCl\text{ (g)}$$

¿Cómo se afecta la velocidad de la reacción? cuando:
a) incrementas la temperatura
b) incrementas la concentración de hidrógeno
c) incrementas la concentración de hidrógeno y de cloro
d) agregas un catalizador

8. ¿Qué reacción será más rápida, la de cobre con ácido nítrico 4M o la de cobre con ácido nítrico 2M? Explica tu respuesta.

9. El calcio con agua produce iones calcio +2, hidrógeno gaseoso y iones OH^-. El magnesio con agua reacciona de manera similar. Escribe las ecuaciones que representan a estas dos reacciones y determina si las dos se llevarán a cabo a la misma velocidad. Explica tu respuesta con detalle.

10. Utiliza el modelo de las colisiones para explicar lo que pasa con la velocidad de la reacción entre cinc sólido y ácido clorhídrico, cuando se aumenta la concentración de ácido clorhídrico.

11. ¿Por qué una disolución de ácido nítrico 8 M es más peligrosa que una disolución del mismo ácido con una concentración 0.01 M?

12. Analiza las siguientes reacciones:

$$Pb(NO_3)_2\text{ (ac)} + 2KI\text{ (ac)} \rightarrow PbI_2\text{ (s)} + 2KNO_3\text{ (ac)}$$

$$Pb(NO_3)_2\text{ (s)} + 2KI\text{ (s)} \rightarrow PbI_2\text{ (s)} + 2KNO_3\text{ (s)}$$

¿Cuál se llevará a cabo a mayor velocidad? Utiliza el modelo de las colisiones para explicar tu respuesta.

13. Imagina un cubo de cobre de 100 cm de lado.
a) Calcula el área superficial del cubo.
b) Cortas el cubo en otros más pequeños, de 10 cm de lado. Calcula el área superficial de cada cubo y el área superficial total de todos los cubos.
c) Cortas el cubo en otros más pequeños, de 1 cm de lado. Calcula el área superficial de cada cubo y el área superficial total de todos los cubos.
d) Utiliza lo anterior para explicar cómo el área superficial afecta la velocidad de las reacciones.

14. Utiliza un terrón de azúcar, azúcar granulada, una limonada fría, un café caliente y una cuchara para ilustrar todos los factores que pueden afectar la velocidad de disolución del azúcar.

15. Toma un terrón de azúcar. Trata de quemarlo con un cerillo. Ahora colócale un poco de ceniza y trata de quemar el azúcar con un cerillo. Explica lo que ocurre en términos de la catálisis.

16. Investiga el significado de alcahuete, celestina y casamentero. Relaciona estos términos con la idea de la catálisis.

17. La siguiente reacción se lleva a cabo lentamente a temperatura ambiente:

$$CH_3CH_2OH\ (l) \rightarrow CH_2CH_2\ (g) + H_2O\ (l)$$

Sin embargo, en presencia de un ácido la reacción se lleva a cabo rápidamente. Escribe un posible mecanismo de la reacción y explica el papel del ácido en la velocidad de la reacción.

18. ¿Qué reacciona más rápido con el agua, el litio o el potasio? Explica tu respuesta

Ecuaciones de velocidad

19. La ecuación de velocidad para la reacción

$$2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

es de segundo orden con respecto al NO (g) y de primero con respecto al H_2 (g).
a) Escribe la ecuación de velocidad para la formación de N_2 (g).
b) Si las concentraciones se expresan en moles/L, ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad, *k*?
c) Escribe la ecuación de velocidad para la desaparición de NO(g). ¿Serán iguales los valores numéricos de las constantes en ambas ecuaciones de velocidad?

20. Para la reacción en la que A y B reaccionan para formar C, se obtuvo la siguiente información, a partir de tres experimentos:

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	$\Delta[C]/\Delta t$ (mol/L s)
0.25	0.125	7.0×10^{-4}
0.50	0.25	2.8×10^{-3}
0.25	0.25	1.4×10^{-3}

a) ¿Cuál es la ecuación de velocidad para la reacción?
b) ¿Cuál es el valor numérico de la constante de velocidad, *k*?

21. Para una cierta reacción de primer orden, después de 500 segundos queda el 30% del reactivo sin consumirse.
a) ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?
b) ¿Qué tiempo se necesitará para que el reactivo se consuma en un 95%?

22. El SO_2Cl_2 se descompone en dióxido de azufre y cloro elemental mediante una reacción de primer orden. Si una disolución 0.250M de SO_2Cl_2 tarda 13.7 horas en llegar a ser 0.117M, ¿Cuál es la constante de velocidad de la reacción? ¿Cuál es la vida media para la reacción de descomposición del SO_2Cl_2?

23. Para la reacción de dióxido de cloro en medio básico y que permite obtener clorato y clorito se tienen los siguientes datos de velocidad:

Experimento	$[ClO_2]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	Velocidad (mol/L*s)
1	0.010	0.030	6.00×10^{-4}
2	0.010	0.075	1.5×10^{-3}
3	0.055	0.030	1.82×10^{-3}

Utiliza los datos que se obtuvieron para determinar la ecuación de velocidad y calcula la constante de velocidad.

24. Para la siguiente reacción

$$S_2O_8^{2-}\ (ac) + 3I^-\ (ac) \rightarrow 2SO_4^{-2}\ (ac) + I_3^-\ (ac)$$

Se obtuvieron los siguientes datos. Utiliza los datos para determinar la ecuación de velocidad y calcula la constante de velocidad.

Experimento	$[S_2O_8^{2-}]$	$[I^-]$	Velocidad inicial (mol/L s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

25. Utilizando los datos que se presentaron en la sección **CTS Arqueología: fechado radiactivo,** calcula cual sería la edad de un fósil para el que la relación entre ^{14}C y ^{12}C fuese de $1/10^{13}$.

26. Una sustancia se descompone según una ecuación de velocidad de segundo orden. Si la constante de velocidad es de 6.8×10^{-4} L . mol^{-1}. s^{-1}, calcula la vida media de la sustancia si

a) la concentración inicial es 0.05M y

b) si la concentración inicial es 0.01M.

Catálisis y mecanismos de reacción

27. Explica, ¿cómo afecta a la energía de activación la presencia de un catalizador?

28. Explica ¿qué es un mecanismo de reacción?

29. Supón que una reacción ocurre de la siguiente forma:

$A + B \rightarrow C$ ocurre lentamente
$A + C \rightarrow D$ ocurre rápidamente

¿Qué paso de la reacción es el que determina la velocidad? Si quieres aumentar la velocidad de la reacción, ¿tendrás que aumentar la concentración de A o de B? Explica tu respuesta

30. Si ahora la reacción fuera

$A + B \rightarrow C$ ocurre rápidamente
$A + C \rightarrow D$ ocurre lentamente

Para aumentar la velocidad de la reacción, ¿tendrás que aumentar la concentración de A o de B? Explica tu respuesta

31. Cinco personas se disponen a recoger los platos sucios después de un banquete. Tienen que levantar los platos de la mesa, lavarlos, secarlos y guardarlos. Acomoda las actividades de esas cinco personas de tal forma que el paso determinante de la velocidad a la que las cinco personas terminarán su trabajo sea el lavado de platos y explica porque es así.

32. Utiliza la forma en que trabajan las personas en una hamburguesería como analogía para explicar el paso determinante de la velocidad de una reacción.

33. Tres personas tienen que mandar un documento de treinta páginas por correo. Las actividades que realizan son:

a) acomodan las hojas,

b) las engrapan,

c) las meten en un sobre. ¿Cuál de las actividades determina la velocidad a la que las personas terminarán su trabajo?

34. Analiza el camino que sigues de tu casa a la universidad. ¿Cuál es el paso que determina la velocidad a la que llegas a la escuela? ¿Qué tendrías que hacer para aumentar la velocidad en tu camino a la universidad?

35. Analiza la siguiente reacción hipotética:

$$AB \rightarrow A + B + \text{energía}$$

La reacción se lleva a cabo en dos pasos:

$$2AB \rightarrow A_2 + 2B + \text{energía} \qquad \text{LENTO}$$

$$A_2 \rightarrow 2A \qquad \text{RÁPIDO}$$

a) Demuestra que con la suma de las dos reacciones obtienes la reacción global.
b) ¿Cuál de las dos reacciones tendrá la mayor energía de activación? Explica tu respuesta.
c) ¿Qué tienes que hacer para aumentar la velocidad de la reacción global?
d) ¿La reacción global es endotérmica o exotérmica? Explica tu respuesta

36. El peróxido de hidrógeno reacciona con el yoduro de hidrógeno. Los posibles pasos de la reacción son:

$$H^+ + H_2O_2 \rightarrow H_3O_2^+ \qquad \text{RÁPIDO}$$

$$H_3O_2^+ + I^- \rightarrow H_2O + HOI \qquad \text{LENTO}$$

a) ¿Cuál es la reacción global?
b) ¿Qué pasará con la velocidad de la reacción si aumentas al doble la concentración de iones yoduro?
c) ¿Qué pasará con la velocidad de la reacción si aumentas al triple la concentración de iones H+?

37. Se propone el siguiente mecanismo de reacción:

$$HBr\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow HOOBr\,(g) \qquad \text{LENTO}$$

$$HOOBr\,(g) + HBr\,(g) \rightarrow 2HOBr\,(g) \qquad \text{RÁPIDO}$$

$$2\,HOBr\,(g) + 2\,HBr\,(g) \rightarrow 2\,H_2O\,(g) + 2\,Br_2\,(g) \qquad \text{RÁPIDO}$$

a) ¿Cuál es la reacción global?
b) ¿Cuál es el paso determinante de la reacción?
c) ¿Cómo puedes aumentar la velocidad de esta reacción?
d) ¿Qué sucede con la velocidad de la reacción si aumentas al doble la concentración de HBr?
e) ¿Qué sucede con la velocidad de la reacción si aumentas la concentración de oxígeno?

BIBLIOGRAFÍA

Bolívar, F., *Obra científica IV. La genética moderna: fundamentos y horizontes*, El Colegio Nacional, México, 2000.
Bolívar, F., Aspectos éticos y morales de la investigación genética, *Salud Pública de México*, **35**(6), 714-718 (1993).
Carter, H.A., "*Chemistry in the Comics. Part 3. The Acidity of Paper", J. Chem. Educ.* **66**(11), 883-886 (1989).
Carter, *H.A., "The Chemistry of Paper Preservation. Part 1. The Aging of Paper and Preservation Techniques*", *J. Chem. Educ.* **73**(5), 417-420 (1996).
Chang, R. "*Chemistry"*. McGraw Hill, Quinta edición, 1998. ISBN 0-07-115221-0
Chemical vignettes, *J. Chem. Educ.* **63**(4), 336 (1986).
Gasque, L. "El más noble de los metales", *¿Cómo ves?* **4** (39) 30-32 (2002).
Ramos de Francisco, J.J., Canalda, J.C. y Cruces Colado, J., Ingeniería genética. Tomado de Internet en http://www.ciencia-ficcion.com/glosario/ingegene.htm

CAPÍTULO 10

Equilibrio químico



TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: ¿En qué dirección ocurrirá la reacción?

Las reacciones químicas pueden suceder en una dirección dada o en la dirección contraria. De hecho, suceden a menudo en ambas direcciones, por lo que se conocen como reacciones reversibles. Tomemos un ejemplo de una reacción reversible:

$$2\ NO_2\ (g) \Leftrightarrow N_2O_4\ (g)$$

Cuando escribimos el símbolo $\Leftrightarrow$ en una reacción como ésta queremos indicar que la reacción puede ocurrir de izquierda a derecha, lográndose la síntesis del N_2O_4 a partir de dos moléculas de NO_2, o que puede ocurrir de derecha a izquierda, lográndose la descomposición del N_2O_4 en dos moléculas de NO_2.

De esta manera, cuando contamos con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 pueden estar sucediendo las dos reacciones en el mismo vaso. Por una parte chocan dos moléculas de NO_2 y se agrupan en una sola de N_2O_4, reacción que sucede a una cierta velocidad. Por la otra ocurre que una molécula de N_2O_4 se vuelve inestable y se transforma en dos de NO_2, lo cual sucede a otra velocidad. Depende de cuál de las dos reacciones ocurra a mayor velocidad para que se dé una concentración mayor de NO_2 o de N_2O_4 con el paso del tiempo.

Supongamos por un momento en que la reacción más rápida es la descomposición del N_2O_4 en dos moléculas de NO_2. Entonces crecerá la concentración de NO_2 más rápidamente, lo cual implica, a su vez, que será más factible la colisión de dos moléculas de NO_2 para dar una de N_2O_4, esto simplemente por el hecho de que ahora hay más moléculas de NO_2 en la unidad de volumen. Es decir, si la reacción más rápida es la de derecha a izquierda, se promueve la reacción de izquierda a derecha. ¿Comprendes? El final de la historia es que las dos reacciones acaban ocurriendo a la misma velocidad, y es entonces cuando decimos que se ha alcanzado el equilibrio químico.

En ese punto, el equilibrio, las concentraciones de ambas especies se mantienen constantes, pues sucede a la misma velocidad la desaparición de dos moléculas de NO_2 transformadas en una de N_2O_4, que la aparición de dos nuevas moléculas de NO_2 por la descomposición de una de N_2O_4.

Cuando deseamos obtener de forma primordial uno de los dos productos, sea el NO_2 o el N_2O_4, es importante saber cuál es el punto de equilibrio, para colocar al inicio las concentraciones apropiadas de cada uno de ellos y que haya un enriquecimiento de aquél que deseamos obtener. De otra forma, podríamos estar llevando a cabo principalmente la reacción de desaparición del producto que deseamos formar. Este es un peligro latente con las reacciones químicas reversibles. ¿Lo dudas? En hora buena, ya vamos cultivando en ti el escepticismo.

LA LEY DE ACCIÓN DE MASAS

La reacción reversible y su cinética

Vamos a pensar en una reacción muy simple, la formación en fase gaseosa de yoduro de hidrógeno gaseoso a partir de yodo e hidrógeno diatómicos.

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(g)$$

Podemos racionalizar que la reacción ocurre porque las moléculas coliden y ocurre un rearreglo molecular. Mientras mayor sea el número de colisiones entre yodo e hidrógeno, mayor será la producción de yoduro de hidrógeno. Si postulamos que esta es una reacción bimolecular y aplicamos lo dicho en la sección "Mecanismos de reacción" del capítulo anterior, la velocidad de producción de HI es proporcional a las concentraciones tanto de H_2 como de I_2, lo que expresado matemáticamente es

$$v_a = k_a\,[H_2]\,[I_2] \tag{1}$$

donde v_a es la velocidad de la reacción "hacia adelante" de formación de HI, k_a es simplemente la constante de velocidad de reacción. Mientras más moléculas de I_2 y H_2 tengamos presentes por litro, más rápido se llevará a cabo la reacción. Es decir, la velocidad depende de las concentraciones de las especies que reaccionan.

La investigación sobre esta reacción ha demostrado que, a 527ºC, k_a vale 2.3 litros/(mol segundo). Utilizando este valor podemos determinar v_a y las concentraciones $[H_2]$, $[I_2]$ y [HI] en función del tiempo dadas en la figura 10.1.

Vemos que, conforme procede el tiempo, I_2 y H_2 reaccionan y por ello sus concentraciones decrecen. Al decrecer sus concentraciones decrece igualmente v_a (ver la ecuación 1), por lo cual la pendiente de la concentración para ambas sustancias disminuye lentamente. Mientras tanto [HI] crece paulatinamente, conforme se forma más HI.

Una vez que se forma el HI puede ocurrir una colisión entre dos moléculas de HI que sea reactiva y se recupere un H_2 y un I_2 de los originales, es decir, puede ocurrir la reacción inversa:

$$2\,HI\,(g) \rightarrow H_2\,(g) + I_2\,(g)$$

Por los mismos argumentos de la molecularidad de esta reacción, la velocidad de la misma resulta ser proporcional al cuadrado de la concentración de HI:

$$v_i = k_i\,[HI]\,[HI] = k_i\,[HI]^2$$

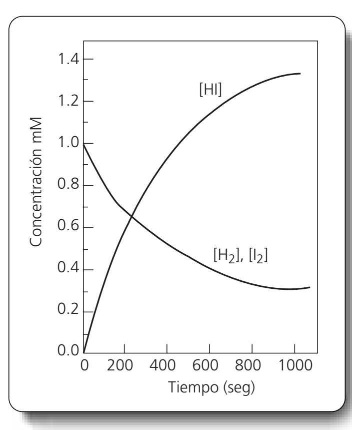


Figura 10.1
Sistema de reacción H_2 (g)+ I_2 (g)→ 2 HI (g). Cambio en las concentraciones de H_2, I_2 y HI durante la reacción, cuando el sistema inicialmente contiene
$[H_2] = [I_2] = 0.001$ mol/litro y [HI] = 0.

puesto que dos moléculas de HI deben reaccionar entre sí para dar I_2 y H_2. Es claro que v_i va creciendo conforme más HI se forma. La experimentación ha arrojado el dato de k_i = 0.14 litros/(mol segundo), a 527ºC.

Lo cierto es que ambas reacciones, la "hacia delante" y la "inversa" ocurren continuamente, siempre que existan H_2, I_2 y HI en el espacio de reacción. Mientras que v_a decrece paulatinamente, pues las concentraciones de I_2 y H_2 decrecen, v_i crece continuamente, pues la concentración de HI aumenta. Debe llegar un momento en que ambas velocidades se igualen. En este momento se dice que se ha alcanzado el **equilibrio químico**. No habrá cambios subsecuentes en las concentraciones de las tres especies, pues por cada par de moléculas de HI que desaparezcan para dar una molécula de H_2 y otra de I_2, ocurrirá una reacción entre una molécula de H_2 con una de I_2 para dar 2 de HI, manteniéndose como constantes las tres concentraciones en un sistema dinámico, donde ocurren las dos reacciones, la "hacia adelante" y la "inversa", pero suceden ambas a la misma velocidad.

Cuando ocurra que v_a es igual a v_i tendremos la siguiente igualdad:

$$k_a\,[H_2]_{eq}[\,I_2]_{eq} = k_i\,[HI]^2_{eq}$$

Pasando hacia un solo lado de la ecuación las concentraciones y dejando del otro las constantes de velocidad de reacción, podemos definir una nueva constante, K_c, como el cociente de las constantes de velocidad k_a y k_i., en donde el subíndice "c" expresa que está dada en función de las concentraciones.

$$\frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = \frac{k_a}{k_i} = K_c$$

K_c, a 527ºC, es simplemente un número igual a 2.3/0.14 = 16.4, una constante para esta reacción a esta temperatura, que es llamada **constante de equilibrio** de la reacción.

> La constante de equilibrio es, como vemos, una medida que compara las constantes de velocidad de reacción para la reacción hacia adelante y la reacción inversa.

Si la constante de equilibrio vale un número mayor que la unidad, ello quiere decir que la constante de velocidad de la reacción hacia delante, k_a, es superior que la de la reacción inversa, k_i. Por el contrario, si vale menos que la unidad, ello ocurre porque la constante de velocidad de la reacción hacia delante, k_a, es inferior a la de la reacción inversa, k_i. (Ver figura 10.2).

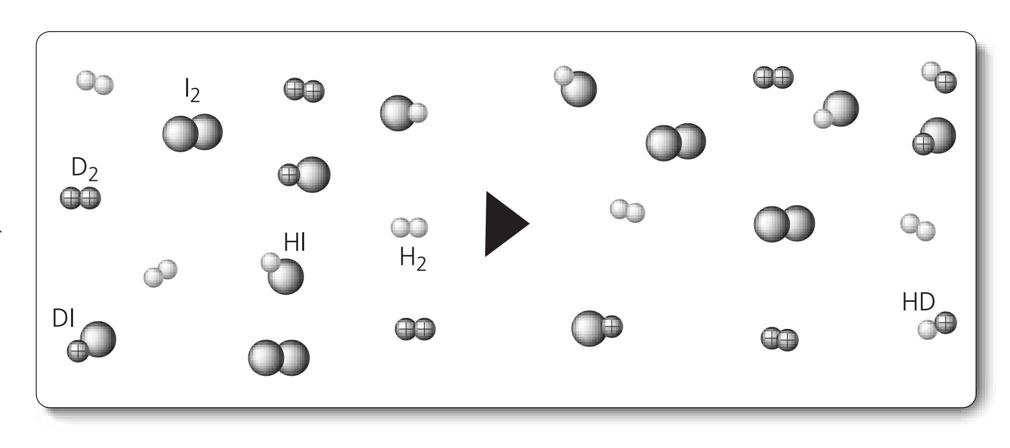


Figura 10.2
Un experimento que es útil para demostrar que un equilibrio es dinámico es colocar en el mismo recipiente dos mezclas reaccionantes en equilibrio, una de ellas con un isótopo. Aquí hemos colocado Hidrógeno-1 como las bolitas pequeñas y Deuterio-2 como las bolas pequeñas tachadas. Puedes ver en el lado izquierdo que aparecen tanto H_2 como D_2 (deuterio-2) e inclusive un par de DI. Al cabo de un poco de tiempo, puede comprobarse que en la mezcla de reacción existen moléculas de HD, que no había al principio.

La ley de acción de masas

De una forma enteramente similar puede definirse la constante de equilibrio para cualquier otra reacción:

$$a\,A + b\,B \Leftrightarrow r\,R + s\,S \qquad (2)$$

como el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos en el equilibrio, elevadas cada una a su coeficiente estequiométrico y el producto de las concentraciones de los reactivos en el equilibrio elevadas cada una igualmente a su coeficiente estequiométrico.

$$K_c = \frac{[R]^r_{eq}\,[S]^s_{eq}}{[A]^a_{eq}[B]^b_{eq}} \qquad (3)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de acción de masas. Este nombre se debe a dos científicos noruegos C. M. Guldberg (1836-1902) y P. Waage (1833-1900) que hacia el año de 1862 estudiaron la reacción de esterificación (formación de ésteres):

$$\text{alcohol} + \text{ácido} \Leftrightarrow \text{éster} + \text{agua}$$

una reacción orgánica característica por la producción del aroma del éster en cuanto éste se sintetiza. Ésta es una reacción que siempre alcanza un equilibrio intermedio, sin importar que se inicie a partir del lado izquierdo, con la reacción de ácido más alcohol, o del lado derecho, con el éster y el agua como reactivos.

Guldberg y Waage hablan en su artículo de 1864 de la ley de acción de masas, al referirse a la "fuerza química" del ácido más el alcohol (proporcional a "sus masas activas") que se iguala a la "fuerza química" del éster más el agua (proporcional también a "sus masas activas").

Hoy, la ley de acción de masas se enuncia de la siguiente manera:

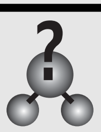
En general, para cualquier sistema en equilibrio químico, que podemos representar mediante una ecuación como la siguiente,

$$a\,A + b\,B \Leftrightarrow r\,R + s\,S$$

existe una relación sencilla entre las concentraciones de las sustancias presentes, denominada constante de equilibrio, K_c, cuya expresión viene determinada por el producto de las concentraciones de equilibrio de los productos elevadas cada una de ellas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de equilibrio de los reactivos, elevadas también a cada uno de sus coeficientes estequiométricos.

$$K_c = \frac{[R]^r_{eq}\,[S]^s_{eq}}{[A]^a_{eq}[B]^b_{eq}}$$

Esta expresión se conoce como la ley de acción de masas, aunque actualmente no tiene tal sentido (el de la proporcionalidad de las masas activas de los productos y los reactivos), sino el de la proporcionalidad de las concentraciones.



¿COMO SE RESUELVE?:

Constante de equilibrio, dada una reacción

A partir de la reacción de formación del amoniaco:

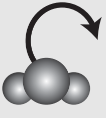
$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ NH_3\ (g)$$

escribe su constante de equilibrio, K_c.

La constante de equilibrio de esta reacción quedaría definida por una expresión similar a la (3), en la que la concentración de amoniaco quedaría elevada al cuadrado, pues es 2 su coeficiente estequiométrico, mientras que la concentración de hidrógeno quedaría elevada al cubo, por ser 3 su coeficiente estequiométrico:

$$K = \frac{[NH_3]^2_{eq}}{[N_2]_{eq}[H_2]^3_{eq}}$$

Las unidades de esta constante de equilibrio serían las de concentración a la menos dos, o sea, $(\text{mol/litro})^{-2} = (\text{litro/mol})^2$.



TE TOCA A TI:

Constantes de equilibrio

Para cada una de las siguientes reacciones, escribe el valor de la constante de equilibrio. Con excepción de la primera, que se lleva a cabo en fase gaseosa, en las otras las concentraciones de los iones y las otras especies se referirán a la fase acuosa.

1. $2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ H_2O\ (g)$
2. $HF \Leftrightarrow H^+ + F^-$
3. $Ag^+ + 2NH_3 \Leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$
4. $2\ Fe^{3+} + 2I^- \Leftrightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$

La constante de equilibrio de una esterificación

Cuando un ácido orgánico (compuesto con el grupo funcional —COOH) reacciona con un alcohol (con el grupo —OH), se forma un éster (con el grupo —COO—) y agua. Una de las reacciones de esterificación más simple se presenta en la figura 10.3 Para que se lleve a cabo la reacción es necesaria la presencia adicional de un ácido como el sulfúrico, que actúa como catalizador.

$$CH_3CH2OH(l) \quad + \quad CH_3COOH(l) \quad \longrightarrow \quad CH_3COO{-}CH_2CH_3(l) \quad + H_2O(l)$$

Figura 10.3
Esterificación. En este caso, tanto los reactivos como los productos son líquidos. Se trata de la reacción entre el ácido acético y el alcohol etílico, para obtener acetato de etilo y agua.

El acetato de etilo, como muchos ésteres, es una sustancia de olor agradable, podríamos decir "dulzón". La reacción es lenta, y la aparición del olor del éster nos revela que se está formando el producto, pues los reactivos huelen completamente diferente (como una mezcla de vinagre con alcohol).

La reacción en el sentido opuesto es perfectamente factible y se conoce como hidrólisis del éster, pues el agua rompe el enlace éster para formar nuevamente el ácido y el alcohol. En el equilibrio, las velocidades de reacción en ambas direcciones se igualan y se alcanza un equilibrio dinámico, en el que por cada unión de moléculas de acético y etanol se presenta la hidrólisis de una molécula de éster.

Como en este caso todos los coeficientes estequiométricos son la unidad, la constante de equilibrio (4) es:

$$K_c = \left[\frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} \right]_{eq} \tag{4}$$

Para estudiar el punto de equilibrio, se puede llevar a cabo la reacción iniciando con diferentes proporciones de cada reactivo. Cuando se alcance el equilibrio, puede determinarse el número de moles presentes de ácido acético, alcohol etílico, acetato de etilo y agua. La tabla 10.1 muestra los resultados de varias mediciones. En este caso, la constante de equilibrio se puede expresar como

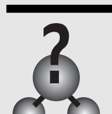
$$K_c = \frac{(n_{éster})(n_{agua})}{(n_{ácido})(n_{alcohol})} \tag{5}$$

pues el volumen que aparece en cada concentración se cancela. Se debe hacer notar que podríamos hablar de la ley de acción de los moles, en lugar de la ley de acción de las masas, pues son los moles de cada sustancia en el equilibrio los que determinan el valor de la constante de equilibrio.

Tabla 10.1
Datos experimentales de la esterificación del ácido acético con alcohol etílico, a 100ºC

Inicio		En el equilibrio				K_c
$n_{ácido}$	$n_{alcohol}$	$n_{éster}$	n_{agua}	$n_{ácido}$	$n_{alcohol}$	
0.10	1.00	0.097	0.097	0.003	0.903	3.5
0.25	1.00	0.231	0.231	0.019	0.769	3.7
0.50	1.00	0.421	0.421	0.079	0.579	3.9
1.00	1.00	0.669	0.669	0.331	0.331	4.1
2.00	1.00	0.840	0.840	1.160	0.160	3.8

El valor promedio de K_c para los cinco experimentos es $K_c = 3.8$. Ésta es la constante de equilibrio para la esterificación del acetato de etilo, a 100ºC.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Relación entre constantes 1

¿Qué relación existe entre las constantes de equilibrio de las ecuaciones químicas inversas siguientes?

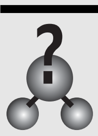
$H_2\ (g) + I_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ HI\ (g)$

$2\ HI\ (g) \Leftrightarrow H_2\ (g) + I_2\ (g)$

Las expresiones de las dos constantes de equilibrio son:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \qquad K'_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$$

Donde las concentraciones de cada especie son las concentraciones en el equilibrio. Por tanto, K'c = 1/Kc. En general, la constante de equilibrio de una reacción y la de su reacción inversa son recíprocas o inversas.



¿COMO SE RESUELVE?:

Relación entre constantes 2

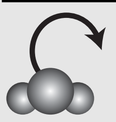
¿Qué relación existe entre la constante de equilibrio de la primera reacción anterior y la de la misma reacción, pero escrita así?

$$^1/_2\, H_2\,(g) + {^1/_2}\, I_2\,(g) \Leftrightarrow HI\,(g)$$

La constante de equilibrio de esta última reacción es:

$$K''_c = \frac{[HI]}{[H_2]^{1/2}[I_2]^{1/2}}$$

Donde las concentraciones de cada especie son las concentraciones en el equilibrio. Por tanto $K''_c = K_c^{1/2}$. En general, si una ecuación química dada se multiplica por un factor, la constante de equilibrio queda elevada a ese mismo factor.



TE TOCA A TI:

Relación entre constantes

Cuál es la relación entre la constante de equilibrio de la reacción

$$2\,NO\,(g) + O_2(g) \Leftrightarrow 2\,NO_2\,(g)$$

y la de su reacción inversa

$$2\,NO_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NO\,(g) + O_2(g)$$

Constancia de la constante de equilibrio

A cierta temperatura, la constante de equilibrio de una reacción tiene un determinado valor. Ello nos permite conocer si las concentraciones de las especies químicas participantes en una reacción son las de equilibrio o no y, por tanto, en qué dirección ocurrirá la reacción química a partir de ese momento.

Vamos con un ejemplo, para aclarar este punto. La constante de equilibrio a 425 ºC para la siguiente reacción vale 54.5.

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,HI\,(g)$$

$$K_c = \frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = 54.5$$

¿Hacia dónde procederá la reacción si se mezclan en un matraz de 2 litros, 0.03 mol de H_2 (g), 0.03 mol de I_2(g) y 0.03 mol de HI (g), a la misma temperatura?

Seguramente ésas no son concentraciones de la tres especies en el equilibrio. Calculemos el llamado **cociente de reacción**, Q_c, que es idéntico a la fórmula de K_c, pero que se calcula con concentraciones no dadas en el equilibrio,

> El cociente de reacción, Q_c, es idéntico a K_c pero se calcula con conconcentraciones que no son las del equilibrio. Permite reconocer la dirección que tomará la reacción.

Sustituimos los datos del problema en la fórmula de Q_c y obtenemos:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.03/2.0)^2}{(0.03/2.0)(0.03/0.2)} = 1$$

Es claro que dichas concentraciones no corresponden a datos en el equilibrio, pues el resultado no es 54.5, sino 1. Tenemos que Q_c es menor que K_c, por lo que si la reacción prosperara a partir de este momento hacia el equilibrio, lo que ocurrirá con la constante de equilibrio de la reacción sin duda es que su numerador crecerá y su denominador decrecerá, o sea, aumentará la concentración de HI (g) y disminuirán las concentraciones de H_2 (g) e I_2 (g). Sucederá la reacción en el sentido de reactivos a producto. Esta es la única forma de que el cociente de reacción aumente desde el valor de 1 hasta el de 54.5.

Concluimos que cuando $Q_c < K_c$ sucederá la reacción en la dirección en que está escrita, hasta que $Q_c = K_c$. De forma enteramente similar, cuando $Q_c > K_c$ lo que debe ocurrir es que el valor de Q_c disminuya paulatinamente, lo cual ocurre porque sucede la reacción inversa, es decir, la disminución de productos y el aumento de reactivos. En general, cuando $Q_c \neq K_c$, el sistema está fuera del equilibrio, por lo que alguna reacción ocurrirá de tal forma que $Q_c = K_c$ y se alcance un nuevo estado de equilibrio. Esto es así porque la situación de equilibrio es más estable que la situación fuera del equilibrio.

Equilibrios heterogéneos

Cuando las especies químicas que participan en una reacción no están todas en la misma fase, tenemos una reacción de las llamadas heterogéneas. Por ejemplo:

$$NH_4Cl\ (s) \Leftrightarrow NH_3\ (g) + HCl\ (g)$$

es una reacción heterogénea, es decir, que tiene lugar en dos fases, sólida y gaseosa. La pregunta que surge para escribir la ley de acción de masas de este tipo de reacciones es qué significa la concentración de la especie sólida (o líquida). Si entendemos la concentración como las moles por litro de la sustancia sólida (su densidad molar), es claro que este dato se mantiene constante a lo largo de la reacción, pues la densidad molar de la sustancia sólida es una constante que sólo depende del tipo de sustancia de que se trata. Por tal motivo, la ley de acción de masas no se expresa de la siguiente manera:

$$K_c = \frac{[NH_3]_{eq}[HCl]_{eq}}{[NH_4Cl]_{eq}}$$

pues la concentración de NH_4Cl en equilibrio resulta ser una constante que puede asimilarse del lado izquierdo, junto con la constante K_c, como una nueva constante, K'_c.

$$K'_c = K_c[NH_4Cl]_{eq} = [NH_3]_{eq}[HCl]_{eq}$$

La expresión queda en función de la concentración de las especies que están en estado gaseoso.

Podemos hacer la identificación inmediata de las especies sólidas o líquidas, para no colocarlas como una concentración en la ley de acción de masas. Por ejemplo, para la reacción:

$$CaCO_3\ (s) \Leftrightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

la única especie que no es sólida es el CO_2, por lo que es la única que va a aparecer finalmente en la ley de acción de masas:

$$K_c' = [CO_2]_{eq}$$

La constante K_c' contiene las concentraciones en equilibrio de los sólidos $CaCO_3$ y CaO, es decir

$$K_c' = K_c \frac{[CaCO_3]_{eq}}{[CaO]_{eq}}$$

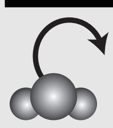
expresión en donde $[CaCO_3]_{eq}$ y $[CaO]_{eq}$ son constantes que han sido asimiladas dentro de la nueva constante de equilibrio, K_c'.



Figura 10.4
La formación de estalactitas y estalagmitas ocurre por la reacción reversible entre la piedra caliza y el agua de lluvia. La reacción es un ejemplo de equilibrio heterogéneo:

$$CaCO_3\ (s) + H_2O\ (l) + CO_2\ (g) \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_2\ (aq)$$

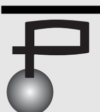
En las cuevas gotea agua que contiene disuelto $Ca(HCO_3)_2$, entonces el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y se deposita carbonato de calcio, $CaCO_3$, porque la concentración de dióxido de carbono en la cueva es menor a la que corresponde en el equilibrio.



TE TOCA A TI:
Equilibrios heterogéneos

Escribe la constante de equilibrio K_c para cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:

a) $(NH_4)_2Se\ (s) \Leftrightarrow 2\ NH_3\ (g) + H_2Se\ (g)$
b) $AgCl\ (s) \Leftrightarrow Ag^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$



DEL PASADO:
Napoleón en Egipto y la ley de acción de masas

Napoleón Bonaparte invadió Egipto por encargo del gobierno francés durante los últimos años del siglo XVIII, con la intención de arruinar el comercio que Inglaterra realizaba en el Mediterráneo. Afortunadamente para el desarrollo del conocimiento, llevó a varios hombres de ciencia con él en esta campaña.

Entre estos hombres de ciencia, se encontraba además de Jean François Champollion —célebre por haber descifrado la piedra de Roseta—, el químico Claude Louis Berthollet.

Berthollet era ya para entonces un químico notable, que había trabajado con Lavoisier en la reglamentación de la nomenclatura química, y que por su cuenta descubrió la composición del amoniaco y el poder blanqueador de las soluciones alcalinas de cloro.

Durante su estancia en Egipto, Berthollet tuvo la oportunidad de observar que en las orillas de los lagos salados se depositaba una costra de carbonato de sodio, conocido desde la antigüedad con el nombre de *natrón* y usado, entre otras cosas, para embalsamar. El carbo-

nato de sodio se formaba lentamente cuando el cloruro de sodio disuelto en el agua salada de los lagos reaccionaba con la piedra caliza (carbonato de calcio) de sus orillas y fondos. La reacción era:

$$NaCl(ac) + CaCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CaCl_2(ac)$$

Lo interesante de esto para Berthollet, es que la única reacción que él había visto ocurrir espontáneamente en su laboratorio, era:

$$Na_2CO_3(s) + CaCl_2(ac) \rightarrow NaCl(ac) + CaCO_3(s)$$

Es decir, ¡la reacción en sentido opuesto!

Ante esto Berthollet razonó correctamente, que la causa de esto era la presencia de un exceso de cloruro de sodio en las aguas del lago, que forzaba a la reacción a proceder en sentido inverso.

Berthollet permaneció en Egipto durante dos años, estudiando el fenómeno y escribiendo su libro *Essai de statique chimique*, que fue publicado en 1803, sesenta años antes que los trabajos de Guldberg y Waage.

¿CÓMO SE RESUELVE?:

Reacción de autoionización del agua

Una reacción muy importante es la de autoionización del agua, que consiste en la formación de los iones H^+ y OH^- a partir de una molécula de agua:

$$H_2O(l) \Leftrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$$

Escribe la ley de acción de masas de esta reacción. Considera que la concentración del agua líquida es una constante que debe asimilarse en la K_c.

La densidad del agua líquida es de 1 g/cm^3, la cual expresada en moles/litro resulta ser:

$$1\frac{(g)(1000\ cm^3)(1\ mol)}{(cm^3)(1\ litro)(18\ g)} = 55.5\frac{(mol)}{(litro)}$$

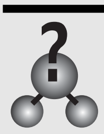
Este dato puede aproximarse como constante a lo largo de toda la reacción, pues un litro de agua siempre contendrá 55.5 moles, o sea, 1000 g, y una fracción muy reducida de moléculas de agua entrarán en el proceso de ionización. La constante de equilibrio de la reacción de autoionización del agua no contiene en el denominador la concentración del agua. Sólo contiene las concentraciones de los dos iones:

$$K_c' = [H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}$$

Esta es la forma que adquiere la ley de acción de masas en esta reacción. El valor que toma la constante K_c' a 25°C es de $1 \cdot 10^{-14}$ (mol/litro)^2. La concentración de H^+ es idéntica a la de OH^- (porque cada molécula de agua produce cada uno de los iones). Con el valor de la K_c' se deduce que la concentración de cada ion es igual a

$$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 1 \times 10^{-7}\frac{(mol)}{(litro)}$$

Lo anterior quiere decir que un litro de agua (55.5 moles de agua) solamente contiene una diezmillonésima de mol de H^+ y otra diezmillonésima de mol de OH^-. Con esto comprobamos que la aproximación referente a que la concentración de agua permanece constante es prácticamente válida.



¿COMO SE RESUELVE?:

Cálculo de una constante de equilibrio

Se introducen 2 moles de yoduro de hidrógeno en un recipiente de 1.00 L y se calienta a 450°C. Cuando se alcanza el equilibrio, se determina experimentalmente que existen 1.58 mol de HI. Determina la constante de equilibrio a esta temperatura para la reacción

$$2\ HI\ (g) \Leftrightarrow H_2\ (g) + I_2\ (g)$$

Para calcular la constante de equilibrio debemos conocer las tres concentraciones en el equilibrio, y en este caso sólo conocemos la concentración de HI, que vale 1.58 mol/L.

Para conocer las concentraciones de H_2 e I_2, calculamos primero las moles de HI descompuestas:

$$n(HI)_{desc} = n(HI)_{iniciales} - n(HI)_{finales} = 2.00 - 1.58$$

$$= 0.42\ mol$$

A partir de este dato, podemos obtener las moles de H_2 e I_2 que se formaron, tomando en consideración que cada 2 moléculas de HI forman una de H_2 y una de I_2.

$$n(H_2)_{formadas} = 0.42\ mol\ HI \frac{(1\ mol\ H_2)}{(2\ mol\ HI)} = 0.21\ mol\ H_2$$

Análogamente $n(I_2)_{formadas} = 0.21$ mol I_2.

Podemos colocar los resultados en una tabla que muestre las concentraciones iniciales y las concentraciones en el equilibrio:

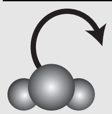
Sustituyendo las c_{eq} en la constante de equilibrio,

$$K'_c = \frac{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}}{[HI]^2_{eq}} = \frac{(0.21)(0.21)}{(1.58)^2} = 0.0177$$

obtenemos el valor de la constante de equilibrio a 450°C.

Tabla 10.2
Datos iniciales y en el equilibrio para esta reacción.

	HI	H_2	I_2
Cantidades iniciales, n_0 en moles	2.00	0.00	0.00
Cantidades en el equilibrio n en moles	1.58	0.21	0.21
Concentración en el equilibrio c_{eq} en mol L^{-1}	1.58	0.21	0.21



TE TOCA A TI:

¿Está el sistema en equilibrio?

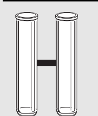
Al inicio de la siguiente reacción:

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ NH_3\ (g)$$

existen 0.249 mol de N_2, 3.21×10^{-2} mol H_2 y 6.42×10^{-4} mol NH_3 en un vaso de reacción de 3.50 L, a 200°C. Si la constante de equilibrio a esa temperatura es 0.65, decida si el sistema está en el equilibrio. Si no es el caso, prediga en qué dirección procederá la reacción a partir de este momento.

La constante de equilibrio K_p

Las constantes de equilibrio no siempre se obtienen como cocientes de concentraciones elevadas a los coeficientes estequiométricos, también se expresan como presiones parciales, concepto que conviene recordar en este momento (ver la sección "Herramienta").



HERRAMIENTA:

El concepto de presión parcial

Imaginemos que tenemos una mezcla constituida por n_A moles del gas A y n_B moles del gas B, en un recipiente de volumen V, a la temperatura T. La presión total ejercida por dicha mezcla deberá ser proporcional al número total de moles de los dos gases. Es decir, de acuerdo con la ley de los gases ideales:

$$p = nRT/V = (n_A + n_B)\, RT/V$$

Si se quiere describir la presión total de la mezcla de gases en función de las contribuciones de cada uno de ellos, hemos de introducir el concepto de presión parcial de cada gas, que se define como la presión que ejercería el gas si ocupara solo todo el recipiente de volumen V, a la temperatura T.

De acuerdo con esta definición, podemos aplicar la ecuación del gas ideal a cada uno de los dos gases constituyentes de la mezcla, para predecir las presiones parciales de cada uno:

$$p_A = n_ART/V; \;\; p_B = n_BRT/V$$

Comparando estas dos ecuaciones con la anterior, llegamos a la conclusión de que:

$$p = p_A + p_B$$

Esta igualdad se conoce como la ley de las presiones parciales de Dalton, que establece que la presión total de una mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de sus componentes. (Ver figura 10.5).

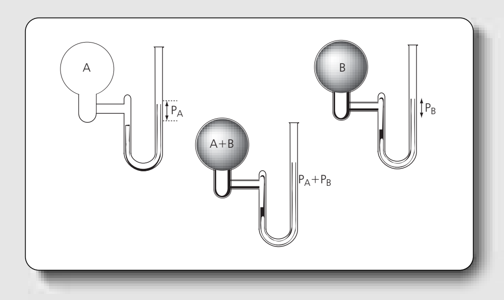


Figura 10.5
La presión total es la suma de las presiones parciales de los componentes.

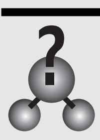
Para una reacción en fase gaseosa:

$$a\,A\,(g) + b\,B\,(g) \Leftrightarrow r\,R\,(g) + s\,S\,(g)$$

podemos expresar la constante de equilibrio a través de las presiones parciales de cada componente de la mezcla en equilibrio, elevadas cada una de ellas al coeficiente estequiométrico respectivo:

$$K_p = \frac{p^r{}_R p^s{}_S}{p^a{}_A p^b{}_B}$$

Esta constante de equilibrio lleva el subíndice "p" para indicar que está construida a partir de las presiones parciales, y puede no ser igual a la K_c formulada en función de las concentraciones. Entra al siguiente "¿Cómo se resuelve?" para ver cuál es la relación entre ambas constantes.



¿COMO SE RESUELVE?:
Relación entre K_c y K_p

Para la reacción de formación del amoniaco, encuentra cuál es la relación entre K_c y K_p.
La reacción es la siguiente:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NH_3\,(g)$$

La presión parcial de cada componente es proporcional a la concentración de esa especie:

$$p_i = (n_i/V)\,RT = [\text{gas}_i]\,RT$$

Para cada uno de los componentes de la reacción, tenemos

$$p_{H_2} = [H_2]RT; \quad p_{N_2} = [N_2]RT; \quad p_{NH_3} = [NH_3]RT$$

Sustituyendo ahora en la expresión para K_p, obtenemos

$$K_p = \frac{([NH_3]RT)^2}{([N_2]RT)([H_2]RT)^3} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$(RT)^{(2-1)+3} = K_C\,(\text{RT})^{-2}$$

expresión que nos da la relación entre K_p y K_c.

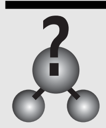
Como expresión general, en virtud del resultado del ejercicio anterior, podemos concluir que para una reacción cualquiera entre gases, del tipo

$$\text{a A (g)} + \text{b B (g)} \Leftrightarrow \text{r R (g)} + \text{s S (g)}$$

la relación entre la K_c y la K_p es la siguiente:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

donde $\Delta\upsilon = (r + s) - (a + b)$ es la resta de los coeficientes estequiométricos de los productos menos los de los reactivos. A continuación un ejemplo del cálculo de K_p a partir del K_c.



¿COMO SE RESUELVE?:
Cálculo de K_p a partir de K_c

El valor de K_c es igual a 2.00 mol^{-2} L^2 a 400 K para la reacción de formación del amoniaco:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NH_3\,(g)$$

Calcular el valor de K_p para esta reacción a dicha temperatura, utilizando kilopascales.

Emplearemos el valor de R como 8.31 kPa L/(K mol);

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu} = 2.00\ \text{mol}^{-2}\text{L}^2[(8.31\ \text{kPa L/K mol}) \times 400\ \text{K}]^{-2} = 1.81 \times 10^{-7}\ \text{kPa}^{-2}$$

Cálculo de las concentraciones en el equilibrio

Al igual que calculamos la K_c a partir de las concentraciones medidas en el equilibrio, podemos obtener las concentraciones en el equilibrio a partir de la constante de equilibrio, conocidas las condiciones iniciales. Veamos un ejemplo.

La constante de equilibrio para la reacción

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,HI\,(g)$$

a 425°C, vale 54.5. Si colocamos inicialmente 0.1 mol de H_2 y 0.2 mol de I_2, en un recipiente de 1 L de volumen y a una temperatura de 425°C, ¿cuáles serían las concentraciones en el equilibrio de las tres especies involucradas en la reacción anterior?

Supongamos que partimos de $n_0(H_2)$ moles de hidrógeno y de $n_0(I_2)$ moles de yodo. Después de que X moles de hidrógeno han reaccionado con X moles de yodo para formar $2X$ moles de HI, hasta alcanzar la posición de equilibrio, tendremos las siguientes cantidades de materia de las tres especies:

$$n(H_2) = n_0(H_2) - X; \qquad n(I_2) = n_0(I_2) + X; \qquad n(HI) = 2X$$

Si el recipiente donde se ha producido la reacción tiene un volumen de V litros, las concentraciones respectivas valen:

$$[H_2] = \frac{n_0(H_2) - X}{V}; \qquad [I_2] = \frac{n_0(I_2) - X}{V}; \qquad [HI] = \frac{2X}{V}$$

lo cual podemos escribir como

$$[H_2] = [H_2]_0 - x; \qquad [I_2] = [I_2]_0^{-x}; \qquad [HI] = 2x$$

definiendo la variable $x = X/V$. Dados los datos del problema, tenemos las siguientes concentraciones en el equilibrio:

$$[H_2]_{eq} = 0.1 - x; \qquad [I_2]_{eq} = 0.2 - x; \qquad [HI]_{eq} = 2x$$

Colocamos estos valores en la expresión de la K_c,

$$K_c = 54.5 = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = \frac{(2x)^2}{(0.1 - x)(0.2 - x)}$$

Se puede obtener el valor de x de la expresión cuadrática

$$54.5(0.02 - 0.3x + x^2) = 4\,x^2$$
$$50.5x^2 - 16.35x + 1.09 = 0$$

De la cual obtenemos las dos raíces $x = 0.2298$ y $x = 0.0939$, la primera de las cuales podemos desechar, ya que daría concentraciones de H_2 e I_2 negativas. Obtenemos de esta manera las tres concentraciones en el equilibrio

$$[H_2]_{eq} = 0.1 - 0.0939; \qquad [I_2]_{eq} = 0.2 - 0.0939; \qquad [HI]_{eq} = 2\,(0.0939)$$
$$[H_2]_{eq} = 0.0061; \qquad [I_2]_{eq} = 0.1061; \qquad [HI]_{eq} = 0.1878$$

Evolución de los sistemas en equilibrio que han sido perturbados

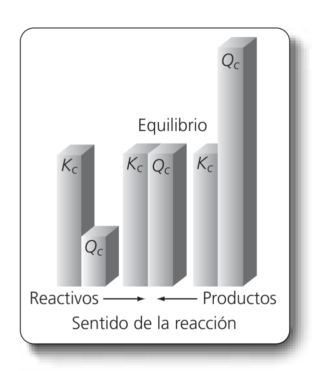


Figura 10.6
La comparación entre los valores de K_c y Q_c nos permite saber en qué sentido transcurre la reacción.

Si partimos de un sistema en equilibrio, que denominaremos equilibrio inicial, y ocurre una perturbación, que puede consistir en un cambio de la concentración de alguna o algunas de las sustancias participantes en la reacción, a temperatura y presión constantes, o en el cambio de la presión, a temperatura constante, o en cualquier otro cambio que altere la posición de equilibrio de la reacción, nuestro sistema sale momentáneamente del equilibrio.

Sin embargo, el sistema puede reponerse mediante la ocurrencia de la reacción, sea en sentido de reactivos a productos o viceversa, para lograr alcanzar después de un tiempo otro estado de equilibrio, que llamaremos equilibrio final.

Siempre que el sistema sale fuera del equilibrio, conviene calcular el cociente de reacción, Q_c. Esta variable nos permite decidir en qué dirección sucederá la reacción una vez que el sistema ha sido perturbado y se orienta hacia una segunda situación de equilibrio.

En la figura 10.7 se ejemplifica lo que procede hacer en un problema de este estilo, lo cual hemos encontrado ya en la sección llamada "Constancia de la constante de equilibrio".

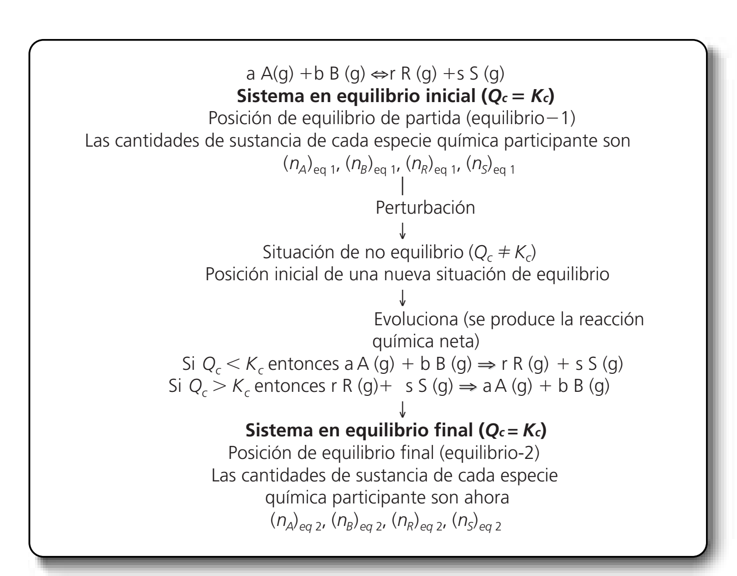
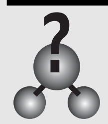


Figura 10.7
Diagrama que ejemplifica la posición de equilibrio de partida, la perturbación, cualquiera que ésta sea, y la posición de equilibrio final.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Perturbación en el equilibrio 1

El pentacloruro de fósforo se descompone parcialmente a 340°C en tricloruro de fósforo y cloro diatómico, alcanzándose las siguientes concentraciones en el equilibrio: PCl_5 0.00280 mol L^{-1}; PCl_3 0.0472 mol L^{-1} y Cl_2 0.0472 mol L^{-1}. Esta es la posición de equilibrio inicial.

Se promueve una perturbación en el equilibrio, al aumentar hasta 0.02 mol L^{-1} la concentración del PCl_5, a temperatura y presión constantes. Indicar cómo, a partir de esta posición fuera de equilibrio, evoluciona el sistema hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio y señalar las concentraciones finales de cada una de las tres especies químicas.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$PCl_5 \text{ (g)} \Leftrightarrow PCl_3 \text{ (g)} + Cl_2 \text{ (g)}$$

Para empezar, calcularemos el valor de la constante de equilibrio a partir de las tres concentraciones de equilibrio iniciales:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.0472 \text{ mol L}^{-1})(0.0472 \text{ mol L}^{-1})}{(0.0028 \text{ mol L}^{-1})} = 0.8 \text{ mol L}^{-1}$$

Al añadirse PCl_5 hasta alcanzar una concentración de 0.02 mol L^{-1} el sistema se perturba. Esta es una situación de no equilibrio, para la que podemos calcular el cociente Q_c.

$$Q_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.0472 \text{ mol L}^{-1})(0.0472 \text{ mol L}^{-1})}{(0.020 \text{ mol L}^{-1})} = 0.111 \text{ mol L}^{-1}$$

Es claro que, en este caso, $Q_c < K_c$, por lo que sucederá la reacción en el sentido reactivos a productos. Si ocurre que decrece en x mol L^{-1} la concentración de PCl_5, tendremos los datos correspondientes a la siguiente tabla:

Tabla 10.3
Datos iniciales y en el equilibrio para esta reacción.

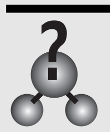
	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Concentraciones iniciales, c_i, (mol L^{-1})	0.02	0.0472	0.0472
Concentración en el equilibrio c_{eq} (mol L^{-1})	$0.02 - x$	$0.0472 + x$	$0.0472 + x$

Colocamos las concentraciones en el equilibrio en la expresión de K_c para obtener el valor de x.

$$K_c = \frac{(0.0472 - x)^2}{(0.02 - x)} = 0.800 \text{ mol L}^{-1}$$

De esta expresión obtenemos la cuadrática $x^2 + 0.8944x - 0.013772 = 0$, cuyas raíces son $x = 0.01514$ y $x = -0.9045$. Desechamos esta última raíz pues nos lleva a una concentración en el equilibrio de PCl_5 negativa y alcanzamos las siguientes tres concentraciones en el equilibrio final:

PCl_5 $\quad 0.02 - 0.0151 = 0.0049$ mol L^{-1};
PCl_3 $\quad 0.0472 + 0.0151 = 0.0623$ mol L^{-1}
Cl_2 $\quad 0.0623$ mol L^{-1}.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Perturbación en el equilibrio 2

¿Qué sucede cuando aumentamos la presión, disminuyendo el volumen, en un sistema en el que se tiene NO_2 (g) y N_2O_4 (g) en equilibrio, participando en la reacción

$$2\ NO_2 \text{ (g)} \Leftrightarrow N_2O_4 \text{ (g)}?$$

En este caso, la constante de equilibrio vale $K_c = [N_2O_4]/[NO_2]^2$. ¿Qué efecto tendrá el cambio de la presión sobre las concentraciones elevadas a sus coeficientes estequiométricos? Por supuesto que un aumento en la presión implica un aumento de las concentraciones gaseosas, pues la presión, P, y la concentración (n/V) son directamente proporcionales, para el caso de un gas ideal:

$$P = (n/V)\,RT$$

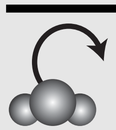
Debido a que en K_c la concentración de NO_2 está elevada al cuadrado y la de N_2O_4 no, el valor de Q_c será menor que el de K_c en cuanto se aplique el aumento de presión. Para contrarrestar este efecto y volver a tenerse que $Q_c = K_c$ la forma de aumentar Q_c será la ocurrencia de la reacción de izquierda a derecha. Podemos aprender algo de este ejemplo: un aumento de la presión sobre una reacción en equilibrio implica el desarrollo de la reacción en el sentido de más moles de gas hacia menos moles de gas. En nuestro caso, de dos moles de NO_2 hacia una mol de N_2O_4.

Ante un aumento en la presión:

$$2\,NO_2\,(g) \Rightarrow N_2O_4\,(g)$$

Ante una disminución en la presión

$$N_2O_4\,(g) \Rightarrow 2\,NO_2\,(g)$$



TE TOCA A TI:

Incrementos de la presión

Para los siguientes sistemas en equilibrio

a) $PCl_5\,(g) \Leftrightarrow PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$
b) $2\,PbS\,(s) + 3\,O_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,PbO\,(s) + 2\,SO_2\,(g)$

Predice la dirección de la reacción neta en cada caso, como resultado del aumento de la presión (disminución del volumen) del sistema a temperatura constante.

DESCÚBRELO TÚ

Reacciones reversibles



¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio ?

Material

- K_2CrO_4 1M
- H_2SO_4 3M
- NaOH 6M
- $BaCl_2$ 0.1M
- HCl 6M
- Tubos de ensayo
- Gradilla
- 1 pipeta pasteur

Procedimiento

a) El ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$ de color naranja, y el ion cromato, CrO_4^{2-}, de color amarillo, participan en el siguiente equilibrio, que depende de la concentración de protones:

$$2CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Coloca aproximadamente 5mL de K_2CrO_4 1M en un tubo de ensayo. Añade H_2SO_4 3M gota a gota, hasta que observes un cambio de color. Anota tu observación y tu interpretación.
Ahora a esa misma disolución, añade gota a gota NaOH 6M hasta que se dé un cambio de color.
Anota tu observación y tu interpretación.

b) El cloruro de bario y el cromato de potasio son sales solubles, mientras que el cromato de bario precipita, según la siguiente reacción:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \Leftrightarrow BaCrO_4 \downarrow + 2K^+(ac) + 2Cl^-(ac)$$

Y recuerda que

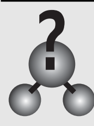
$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \quad \Leftrightarrow \quad Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Coloca aproximadamente 5 mL de $BaCl_2$ 0.1M en un tubo de ensayo, tomando nota de su color. Añade varias gotas de K_2CrO_4 1M y anota tus observaciones.

Ahora añade HCl 6M hasta que observes un cambio significativo en el aspecto del contenido del tubo.

Anota tus observaciones y tu interpretación.

¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio al añadir H_2SO_4 al CrO_4^{2-}?
¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio al añadir HCl al $BaCrO_4\downarrow$?



¿COMO SE RESUELVE?:

Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura

Encuentra en un libro de termodinámica o fisicoquímica la relación entre la constante de equilibrio con la temperatura. Indica en función de dicha ecuación qué sucede con la reacción

$$2\,NO_2\,(g) \Leftrightarrow N_2O_4\,(g) \qquad \Delta H^0 = -58 \text{ kJ/mol}$$

en equilibrio al incrementarse la temperatura, es decir, ¿hacia dónde se desplazará la reacción al desestabilizarse el equilibrio por un aumento de la temperatura?

Encontramos en la referencia de Noggle de la bibliografía la siguiente ecuación

$$\frac{d\,\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

la que nos indica que para una reacción exotérmica (ΔH^0 negativa) la constante de equilibrio disminuye con un aumento de la temperatura. En este caso la Q_c inicial será igual a la constante de equilibrio a la temperatura T (antes del incremento de temperatura) pero será evidentemente mayor que la K_c después de dicho incremento.

Para que disminuya el valor de $Q_c = [N_2O_4]/[NO_2]^2$ la reacción debe ocurrir de derecha a izquierda. La conclusión es que ante un aumento de temperatura la reacción se desarrollará hacia donde consuma calor: es decir, hacia donde sea endotérmica. En nuestro caso, ocurrirá la reacción

$$N_2O_4\,(g) \Rightarrow 2\,NO_2\,(g) \qquad \Delta H^0 = +58 \text{ kJ/mol}$$

En resumen, para una reacción exotérmica la posición del equilibrio procederá de la derecha hacia la izquierda (K disminuye y $Q > K$) cuando la temperatura se incremente. Dicho de otra manera, al aumentar la temperatura la reacción procede en la dirección en la que es endotérmica, para consumir calor.

De forma enteramente similar, para las reacciones exotérmicas la posición de equilibrio procederá de la izquierda hacia la derecha cuando la temperatura disminuya (K aumenta y $Q < K$), es decir, procederá hacia la liberación de calor.

DESCÚBRELO TÚ:
Reacciones reversibles

¿Cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura para una reacción exotérmica?

Material

- 4 tubos de ensayo de 50mL
- 2 tapones de hule horadados
- 3 tapones de hule sin horadación
- un tubo de vidrio doblado como se ve en la figura 10.8
- Cobre metálico
- HNO_3 concentrado
- Una jeringa de plástico de 5mL

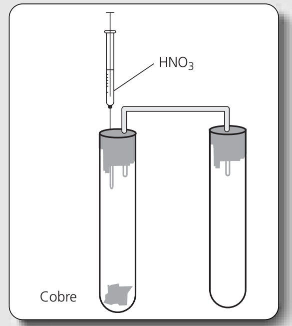


Figura 10.8
Detalle del tubo de vidrio doblado, para conectar los dos tubos de ensaye.

Procedimiento
Cuando el cobre metálico reacciona con ácido nítrico concentrado, se produce el gas NO_2, de color rojizo. Vas a generar NO_2 y llenar con él 3 tubos de ensayo, etiquetados 1, 2 y 3.

Coloca un poco de cobre metálico en uno de los tubos de ensayo. Tápalo y conéctalo con el tubo # 1 como se muestra en la figura. Inserta la jeringa con HNO_3 en el tapón de hule. Agrega poco a poco unos mililitros de ácido nítrico concentrado, que producirá el gas NO_2 (de color rojizo) al reaccionar con el cobre. Cuando el tubo 1 contenga bastante NO_2, cambia el tapón del tubo con NO_2 por un tapón no horadado, cuidando que quede bien cerrado y repite la operación para llenar los tubos # 2 y # 3.

Calienta a baño maría el tubo # 1, cuidando que no se destape y manteniéndolo así hasta que se observe un cambio de color.

El tubo # 2 sumérgelo en un baño de hielo.

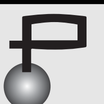
El tubo # 3 servirá como testigo.

El NO_2 se dimeriza para formar el N_2O_4, que es incoloro, según la siguiente reacción:

$$2\,NO_2\,(g) \Leftrightarrow N_2O_4\,(g) \qquad \Delta H^0 = -58\text{ kJ/mol}$$

Escribe la expresión de la constante de equilibrio, y basándote en tus observaciones, responde la pregunta:

¿Cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura para una reacción exotérmica?



DEL PASADO:
Haber y el proceso de Haber-Bosch

Fritz Haber

Nació el 9 de diciembre de 1868 en Breslau, Alemania. Recibió una educación amplia e inició en 1886 sus estudios de química en la Universidad de Berlín. Continuó sus estudios en Heidelberg y Charlottenburg y recibió su doctorado con un trabajo de tesis sobre el piperonal.

A lo largo de su vida desarrolló trabajo de investigación original en los campos de electroquímica, fisicoquímica, técnica química, fotoquímica y física.



Figura 10.9
Fritz Haber (1868-1934).

Su mayor descubrimiento fue el de la síntesis del amoniaco a partir de sus elementos, proceso que se conoce como de Haber-Bosch, en honor a Haber y a Carl Bosch, un ingeniero de BASF (siglas de Badische Anilin und Soda Fabrik), la compañía que llevó a cabo la síntesis industrial del amoniaco, en 1914. Este proceso otorgó fama y fortuna a Haber, quien recibió un centavo de marco alemán por cada kilogramo de amoniaco producido por BASF.

Con la llegada de la primera guerra mundial, Haber se puso al servicio de la milicia de su país. Según la bibliografía de Berl y la de Feldman y Traver, Haber era de la opinión de que el científico, en tiempos de paz, pertenece al mundo, pero en tiempos de guerra pertenece a su país. Las ideas de Haber acerca de la contribución de los científicos en tiempos de guerra están plasmadas en un artículo de él escrito en 1920 que apareció traducido al inglés en el *Journal of Chemical Education* en 1945, cuya cita hemos colocado en la bibliografía de este capítulo.

Haber se dedicó durante la guerra tanto a la producción de gases bélicos, como de ácido nítrico, que se obtiene a partir de la oxidación del amoniaco producido por BASF gracias al proceso Haber-Bosch y que es utilizado para manufacturar propulsores y explosivos (nitroglicerina, algodón pólvora, nitrocelulosa y TNT). La producción de gases bélicos fue de gran controversia y ambos, tanto Alemania como Haber, fueron criticados en la prensa popular y científica.

Cuando Haber es galardonado con el premio Nobel por la síntesis del amoniaco, en 1918, ocurrieron multitud de protestas, por haber otorgado dicho premio al encargado de la síntesis de gases bélicos alemana.

La última etapa de la carrera de Haber, después de la guerra, fue probablemente la mejor. Aunque se dedicó a la investigación en fisicoquímica, su mayor conquista fue la reconstrucción de la investigación alemana.

En 1933 los nazis alcanzan el poder en Alemania y la ciencia se colapsa nuevamente. Fue informado que los judíos no podrían trabajar en su instituto y que él podría continuar laborando, a pesar de ser de origen judío, por sus servicios previos prestados a la patria. Haber se resigna, pero dice "por más de 40 años he seleccionado a mis colaboradores sobre la base de su inteligencia y carácter y no sobre la base de la nacionalidad de sus abuelos, y no voy a cambiar este método que me parece tan bueno". A partir de estas presiones, Haber decide no volver a su patria, quedándose a laborar sobre todo en Gran Bretaña y Suiza, donde muere el 19 de enero de 1934.

Seguramente esos últimos años de su vida cambiaron su opinión sobre los nazis, pero quizás también cambió su visión del nacionalismo a ultranza, que lo condujo a poner su investigación a resolver problemas de índole militar.

Todo un personaje digno de ser analizado a profundidad, Fritz Haber es una muestra de que los científicos pueden ser criticados por poner su ciencia al servicio del poder y no de la humanidad.

El proceso Haber-Bosch

El proceso Haber-Bosch permitió obtener industrialmente el amoniaco, NH_3, a partir del nitrógeno atmosférico, N_2, que se hace reaccionar con hidrógeno, H_2, en fase gaseosa y a alta presión.

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NH_3\,(g) \qquad \Delta H^0 = -92.6 \text{ kJ}$$

El nitrógeno atmosférico es altamente estable y, en forma natural, sólo logra convertirse en nitrógeno reducido mediante el proceso de fijación de nitrógeno, que llevan a cabo únicamente ciertos organismos, como los rhizobium en las raíces de las leguminosas (frijol, cacahuate, acacia, habichuela, chícharo, alfalfa, etc.), las algas unicelulares denominadas cianofitas y los actinomicetos. Todos estos organismos contienen una enzima con molibdeno y hierro, llamada nitrogenasa, que se encarga de reducir el nitrógeno atmosférico de manera natural.

A principios del siglo XX se hizo necesario incrementar la cantidad de nitrógeno fijado en forma natural, para la fabricación de fertilizantes, explosivos y colorantes. El posible agotamiento de las fuentes naturales de nitrógeno fijado (nitrato de Chile, guano y licor amoniacal) y sus dramáticas consecuencias fueron percibidas desde finales del siglo XIX, llegándose a calcular que hacia 1931, la falta de fertilizantes provocaría que la producción de trigo llegara a ser insuficiente para dotar de pan a la humanidad.

Fritz Haber dirigió su atención hacia este problema de la fijación artificial del nitrógeno atmosférico desde el año de 1904. Se dedicó a medir el equilibrio en la formación de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos, primero a presión atmosférica, llegando a un pobre rendimiento de amoniaco. Concluyó que la explotación industrial de este método era imposible.

Sin embargo, Walther Nernst, profesor de la Universidad de Berlín y destacado fisicoquímico, anotó que los resultados de Haber no coincidían con sus pre-

dicciones e informó de sus resultados favorables de la síntesis del amoniaco, ahora a alta presión. Haber retomó entonces sus investigaciones, pero los nuevos datos apuntaban que las presiones requeridas serían superiores a las 200 atmósferas. Y nunca antes se había desarrollado un proceso químico a tales presiones.

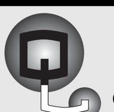
Se requería un catalizador para que la síntesis ocurriera rápidamente a bajas temperaturas, pues la naturaleza exotérmica de la reacción implicaba que el equilibrio estaría más desplazado hacia la obtención de amoniaco a bajas temperaturas, pero en estas condiciones la velocidad de la reacción resultaba ridículamente lenta. Haber encontró pronto que el osmio y el uranio podían ser catalizadores adecuados, pero su baja abundancia natural hacía prohibitivo su uso. Mostró sus resultados a la compañía BASF en 1909, la que tomó la dirección del proceso y puso a su disposición a dos ingenieros renombrados: C. Bosch y A. Mittasch, el primero para resolver los problemas de ingeniería de la alta presión y al segundo para empezar a utilizar nuevos catalizadores.

Encontraron que el hierro podía ser el catalizador apropiado, y hallaron que el obtenido de la reducción directa del mineral de hierro, con alto contenido de alúmina, era el más adecuado. Hacia 1914 la fábrica de BASF ya obtenía 20 toneladas de amoniaco por día.

En 1918 Fritz Haber es distinguido con el Premio Nobel de Química por el desarrollo de este procedimiento. La Academia Sueca de Ciencias calificó en ese momento la obtención directa del amoniaco "como un medio extraordinariamente importante para el desarrollo de la agricultura y de la humanidad".

En efecto, puede decirse con toda certeza que el incremento poblacional en el mundo, que parte desde esa época, fue sin duda debido a la producción masiva de fertilizantes que produjo el crecimiento de la comida disponible. Carl Bosch recibió también años después, en 1931, el Premio Nobel.

Los resultados de Haber confirmaron que la alta presión favorecía el desplazamiento del equilibrio en las reacciones en que se tenía mayor cantidad de materia (moles) en los reactivos que en los productos. En este caso la praxis se anticipó a la teoría



QUÍMICA IBEROAMERICANA:

Biotecnología

Colaboración de Agustín López Munguía, Instituto de Biotecnología de la UNAM.



Figura 10.10
Agustín López Munguía, autor de este ensayo.

Definición a través de una mirada regional a las aplicaciones de los microorganismos

¿Que es la biotecnología? Intentar una definición de "biotecnología" es algo que se vuelve cada vez más complejo. De haberle preguntado hace 60 años a Walter Florey; y Ernst Chain quienes junto con Alexander Fleming obtuvieron el Premio Nobel en 1945, hubieran contestado sin dudar: "la aplicación de los microorganismos a escala industrial". Florey y Chain habían logrado hacer crecer al hongo aislado por Fleming en 1928 *(Penicilliun notatum)* en tanques de miles de litros de capacidad.

De esta manera logran producir la penicilina, antibiótico que al evitar la proliferación de bacterias patógenas hasta la fecha ha salvado un incalculable número de vidas. A partir de esa época, la industria biotecnológica inició un crecimiento acelerado y en poco más de dos décadas los microorganismos, bacterias, hongos y levaduras, empezaron a trabajar en las fábricas para proveer a la sociedad no sólo de antibióticos, sino también de aminoácidos como la lisina o el ácido glutámico, de ácidos orgánicos como el ácido cítrico o el láctico, de disolventes como la acetona o el butanol, de enzimas, de gomas como las xantanas o las dextranas, y en fin, de toda una gama de productos que sustituyen o complementan a los obtenidos por la industria química.

Pero los microorganismos han venido colaborando con el hombre desde mucho antes que Fleming les encontrara una aplicación concreta. Fue Louis Pasteur, quien dentro de sus grandes logros científicos y tecnológicos, puso en evidencia que gracias a la acción de microorganismos casi en todas las culturas del planeta se consumen bebidas alcohólicas.

En efecto, son las levaduras, naturalmente presentes en las frutas y en diversos ambientes, las que transforman el azúcar de la uva en alcohol (etanol), generando un producto más sublime; el vino. Lo mismo hacen con los azúcares de la manzana para transformarla en sidra o de la piña para hacer tepache. Esto lo logran a través de su muy particular metabolismo, que consiste en una serie de transformaciones químicas que se llevan a cabo dentro de la célula, catalizadas, cada una de ellas, por enzimas.

A lo largo de la historia, se han "seleccionado" microorganismos, buscando dentro de la naturaleza aquellos cuyo metabolismo aporte algún producto o que realicen alguna transformación de interés para el ser humano. Las culturas prehispánicas en mesoamérica lograron domesticar no solo al guajolote y al xoloizcuintle, sino también seleccionaron a *Saccharomyces cerevisiae*, una de las principales levaduras que junto con otras bacterias fermentan el aguamiel, para producir el pulque.

El Dr. Alfredo Sánchez Marroquín, incansable promotor de la biotecnología en México, estudió de manera sobresaliente la microbiología y la tecnología del pulque. Desafortunadamente, por razones históricas y comerciales, la cerveza es favorecida por la sociedad moderna, a pesar de que esto no era así en México hacia principios del siglo XX.

En la industria cervecera se han incorporado al producto milenario todos los avances del conocimiento en materia de microbiología, ingeniería e higiene, a pesar de que siguen siendo las levaduras las que transforman en etanol el azúcar que se libera de los almidones de la cebada, el arroz o el maíz. Son también las responsables de la producción de tiquira, ayuca y vino de Jurema, entre otras bebidas alcohólicas de Brasil o de la tradicional chicha, el masato y el mabi del Perú.

Como si estas bebidas no fuesen productos de suyo interesantes, la biotecnología prehispánica consta de otros ejemplos dignos de asombro. Tal es el caso del pozol que aún se consume en el sur de México, y que es el resultado de la transformación microbiana de la masa de maíz nixtamalizada. Cuando esta masa se almacena por varios días en bolas envueltas en hojas de plátano, un microorganismo *(Agrobacterium azotophilum)* lleva a cabo uno de los fenómenos más interesantes de la biología: la fijación del nitrógeno atmosférico. Un fenómeno similar se da en Sudamérica con la yuca, conocida como mandioca en el Brasil, con la que se elabora un pan conocido como cassava, consumido principalmente en el Amazonas.

Para estudiar este fenómeno, en la UNAM se creó el Centro de Investigación sobre Fijación de Nitrógeno, ubicado en Cuernavaca, Morelos, hoy transformado en Centro de Ciencias Genómicas. De lograrse controlar y aplicar este proceso, las plantas no necesitarían fertilizantes nitrogenados, sino que tomarían el nitrógeno (N_2) directamente del aire, tal como toman al carbono del CO_2. Este fenómeno sucede de manera natural en el frijol y otras leguminosas, gracias a la capacidad fijadora de nitrógeno de microorganismos como *Rhizobium etli* que viven en simbiosis con la planta en su raíz.

Los aztecas consumían también el hongo "cuitlacoche" *(Ustilago mandis)* y el alga espirulina o "tecuitlatl" que cultivaban en el lago de Texcoco, y en general, una gran diversidad de bebidas alcohólicas y productos fermentados tan amplia como nuestra cultura. Cuenta de ello han dado las doctoras Carmen Wacher y Patricia Lappe investigadoras de la Facultad de Química y del Instituto de Biología de la UNAM en el libro: "Alimentos Fermentados Indígenas de México", editado por el Programa Universitario de Alimentos de la UNAM en 1993.

Si hoy nos paseamos por los laboratorios del Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional de Colombia, o por el que tiene en Cuernavaca la Universidad Nacional Autónoma de México, o por el Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología en La Habana, la definición de Biotecnología que ahí nos darían estaría sin duda influenciada por lo que se ha llamado "la revolución genética".

Originada con los estudios de Mendel sobre la existencia de genes en 1865, la genética encuentra su componente aplicado cuando en 1976 un grupo de investigadores, dentro de los cuales se encontraba el Dr. Francisco Bolívar Zapata, fundador del Instituto de Biotecnología de la UNAM, logró construir microorganismos transgénicos que permitieron la producción de proteínas humanas en bacterias. Nace así la ingeniería genética que da lugar a la producción de toda una gama de proteínas terapéuticas de interés para la sociedad, que para finales del siglo pasado llegaba ya a más de 30.

Gracias a estos desarrollos dejó de ser necesario disponer de órganos animales o incluso sangre y cadá-

veres humanos para producir medicamentos tales como la insulina para tratar la diabetes, la hormona de crecimiento, el factor de coagulación de la sangre para tratar la hemofilia, la eritropoyetina para tratar la anemia, entre otras, e incluso la quimosina, la proteína que se emplea para coagular la leche y producir el queso, que antes de la revolución biotecnológica debía extraerse del estómago de las terneras; lo mismo sucede con la subtilisina, la enzima que se agrega a todos los detergentes biológicos y que al romper las proteínas de la mugre, contribuye a un limpiado biológico. Mientras que la quimosina se volvió disponible, la subtilisina se hizo resistente al medio alcalino.

El Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología cubano ha logrado producir diversas proteínas, dentro de las que destacan unas vacunas contra la meningitis, contra la rabia y contra la hepatitis.

El Dr. Octavio Tonatiuh Ramírez del Instituto de Biotecnología de la UNAM ha colaborado en el desarrollo y adaptación de tecnología para que la empresa Probiomed produzca en México varias de estas proteínas, incluidos productos para el tratamiento del cáncer e interferones empleados como agentes antivirales.

El mismo tipo de esfuerzo por parte del Dr. Isais Rau, del Instituto Butantan de la Universidad de Sao Paulo, Brasil, permitió disponer de estos primeros productos de la biotecnología moderna en ese país. Estos procesos no se limitan exclusivamente a microorganismos, sino que incluye también células de mamíferos y de insectos. Estas se comportan en muchos aspectos como microorganismos, pero tienen una maquinaria mucho más complicada para la elaboración de sus proteínas: por ejemplo les pueden agregar una compleja cadena de azúcares, cosa que las bacterias no pueden hacer, requisitos indispensables para el funcionamiento de muchas proteínas humanas.

Si visitamos el Centro de Investigación y Estudios Avanzados en Irapuato, México, ahí obtendremos una definición de la biotecnología orientada al sector agrícola. Se trata del centro más importante en México, dedicado a la aplicación de la Biotecnología en la solución de problemas del campo.

Uno de sus investigadores más distinguidos, el Dr. Luis Herrera Estrella logró en 1983 desarrollar la metodología necesaria para poder transformar genéticamente a las plantas y hacer de manera rápida y precisa, lo que el hombre ha venido haciendo lenta y azarosamente desde que los mexicanos “inventaron” el maíz. De esta manera, al igual que es posible diseñar una bacteria que produzca una proteína que le es ajena, se han diseñado ya plantas que mediante la introducción de la información genética correspondiente, se vuelven resistentes a insectos o incluso a productos químicos herbicidas.

Esta tecnología, manejada de una manera responsable, ofrece a la sociedad una herramienta muy poderosa para contender con uno de los problemas más graves que la aquejan: la necesidad de producir más y mejores alimentos sin seguir afectando al medio ambiente, reduciendo la aplicación de agroquímicos y evitando la deforestación derivada de la caída en la productividad de los suelos agrícolas.

Ofrece también la posibilidad de mejorar algunas propiedades de los alimentos en beneficio del consumidor, como puede ser el incremento de ciertas cualidades nutrimentales, o la eliminación de productos tóxicos o alérgenos. La Cooperación Andina de Fomento, que agrupa a Colombia, Ecuador, Perú y Venezuela estableció desde 1987 un programa de desarrollo en biotecnología (el Programa Andino de Biotecnología) para financiar específicamente esta área. Varias instituciones e industrias participan en este programa, en el que destaca un banco de germoplasma en el INIAP, donde se conserva la diversidad genética de la papa, un aporte andino al mundo.

Finalmente otras definiciones de biotecnología podrían derivarse de actividades antes ubicadas en otras industrias: por ejemplo la lixiviación o la catálisis. Un esfuerzo de diversos grupos de investigación chilenos, dentro de los que destaca el del Dr. Fernando Acevedo de la Universidad Católica de Valparaíso y Leandro Herrera, de la Universidad de Chile en Santiago, ha permitido hacer óptimo el uso de bacterias en la minería, gracias a su capacidad de oxidar sulfuros minerales en los procesos de biolixiviación.

Otro ejemplo de mucho mayor impacto lo constituye la biocatálisis, actividad que consiste en producir enzimas y aplicarlas en reacciones químicas a nivel industrial. Esta área avanza tan aceleradamente que productos tan identificados con la industria química como la acrilamida, son ya sintetizados mediante procesos biológicos empleando proteínas como catalizadores. La acrilamida es empleada como materia prima para la elaboración de fibras sintéticas, en la recuperación asistida del petróleo, en la manufactura de papel y en la industria textil.

Por otro lado, la aplicación de enzimas también impacta al sector alimentario. Un ejemplo de ello es la crisis que vive la industria azucarera de México, Centroamérica y Brasil, basada en el azúcar de caña (saca-

rosa), que se debe a la posibilidad de que las enzimas microbianas desdoblen el almidón del maíz en su unidad básica, la glucosa y posteriormente la transformen en fructosa. Este último es su isómero más dulce y naturalmente presente en ciertas frutas y en el agave procesado que se emplea para producir tequila. La fructosa derivada del maíz, en mezclas con glucosa, funciona como un edulcorante con el mismo comportamiento que la sacarosa, pero por diversas razones es más económica que ésta.

Por otro lado, los químicos orgánicos empiezan apenas a voltear hacia las enzimas para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción, isomerización y síntesis, esta última recurriendo a la elegante forma en que mediante el uso de disolventes orgánicos, se ha podido controlar el equilibrio de la reacción. Así, una enzima que en la célula cataliza una reacción de hidrólisis puede, en condiciones limitadas de agua, catalizar la reacción en el sentido inverso. En relación con este capítulo, recuerda que la enzima no cambia el equilibrio, sólo acelera la velocidad con la que se llega a él.

Es así por ejemplo como se sintetiza el famoso edulcorante bajo en calorías aspartame (Canderel o Nutrasweet), uniendo a dos aminoácidos: la fenilalanina y el ácido aspártico, mediante el empleo de la enzima termolisina, en esencia una proteasa, pero que en medio no acuoso funciona como un catalizador para la síntesis de proteínas, dada la ausencia de agua.

Un área emergente de la biotecnología es la llamada: “Ingeniería de vías metabólicas”, consistente en estudiar el metabolismo como si se tratase de una compleja red de vialidad, en la que el carbono se mueve para llegar de la glucosa a los productos clásicos de la célula. Así por ejemplo, Flavio Altherthum del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad de Sao Paulo y los doctores Guillermo Gosset y Alfredo Martínez en el Instituto de Biotecnología de la UNAM, en México, estudian la manera de dirigir el flujo de carbono del azúcar en la bacteria *Escherichia coli*, con el fin de obtener el máximo rendimiento de etanol.

Para ello, han introducido diversos genes que codifican para ciertas enzimas de las vías (metabólicas) y bloqueado otros, de tal manera que el tránsito se intensifique en la dirección deseada, evitando la síntesis de productos de poca utilidad y no esenciales para la célula (ácido láctico, ácido acético...). Además se espera que esta bacteria pueda utilizar azúcares provenientes de residuos tales como el de la hemicelulosa del bagazo de caña o de la paja (xilosa y arabinosa). El etanol, es la opción más viable para sustituir a las gasolinas que hoy obtenemos del petróleo. Se trata de un biocarburante de naturaleza “sustentable”, pues una vez que se oxida en el motor del auto en CO_2 y H_2O, el carbono vuelve a ser fijado en el planeta a través de la fotosíntesis, evitando su acumulación. Actualmente, el CO_2 acumulado como consecuencia de la combustión de los residuos fósiles acumulados en el planeta, ha ocasionado el fenómeno ambiental conocido como “efecto invernadero”, una de las causas del calentamiento global. Dos de los genes que se han introducido a *E. coli*, provienen de *Zymomonas mobilis* una bacteria que produce alcohol a muy altas velocidades. Para ligarnos con el pasado prehispánico, es interesante señalar que esta bacteria fue aislada nada menos que del pulque.

A pesar de esta extensa explicación, sin duda podrás encontrar aplicaciones de la biotecnología que no hemos abordado en este espacio. Sin embargo, todas las nuevas herramientas de la biotecnología permiten revalorar las actividades de nuestro pasado, aprovechar la biodiversidad en materia de microorganismos y enzimas, así como de procesos para resolver problemas del presente y diversificar nuestra industria. La investigación básica y aplicada en esta dirección es fundamental para decidir nuestro futuro en el siglo XXI.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Determina las unidades de la K_c para la reacción:

$$2\,NO\,(g) + O_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NO_2\,(g)$$

2. Indica qué relación existe entre las K_c de las siguientes reacciones:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NH_3\,(g)$$
$$^1/_2\,N_2\,(g) + {}^3/_2\,H_2\,(g) \Leftrightarrow NH_3\,(g)$$

3. ¿Hacia dónde procederá la reacción

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,HI\,(g)$$

si se mezclan a 425°C en un matraz de 4 L, 0.05 mol de H_2 (g), 0.23 mol de I_2(g) y 1.03 mol de HI (g)? (NOTA: La constante de equilibrio a esta temperatura vale 54.5).

4. Para la siguiente reacción heterogénea, escribe la ley de acción de masas

$$NaCl\ (s) + H_2O\ (l) \Leftrightarrow NaCl\ (aq)$$

5. Colocamos 0.2 mol de H_2 (g) y 0.2 mol de I_2 (g) en un matraz de 5.0 L, a 425°C. ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio del H_2, I_2 y HI si la constante de equilibrio K_c vale 54.5 a esta temperatura?

6. Se tiene que el pentacloruro de fósforo se ha descompuesto parcialmente a 340°C en tricloruro de fósforo y cloro diatómico, alcanzándose las siguientes concentraciones en el equilibrio: PCl_5 0.00280 mol L^{-1}; PCl_3 0.0472 mol L^{-1} y Cl_2 0.0472 mol L^{-1}. Esta es la posición de equilibrio inicial. Se promueve entonces una perturbación en el equilibrio, consistente en aumentar hasta 0.06 mol L^{-1} la concentración del PCl_3, a temperatura y presión constantes. Indica cómo, a partir de esta posición fuera de equilibrio, evoluciona el sistema hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio e indicar las concentraciones finales de cada una de las tres especies químicas.

7. Para la reacción:

$$N_2\ (g) + O_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ NO\ (g)$$

Si las presiones parciales de equilibrio del N_2 (g), O_2 (g) y NO (g) son 0.15 atm, 0.33 atm y 0.50 atm, respectivamente, a 2200°C ¿Cuál es la K_p?

8. Inicialmente teníamos 2.5 moles de NOCl (cloruro de nitrosilo) en un reactor de 1.5 L a 400°C. Después de haberse alcanzado el equilibrio, se encontró que se había disociado el 28% del NOCl, de acuerdo con la reacción:

$$2\ NOCl\ (g) \Leftrightarrow 2\ NO\ (g) + Cl_2\ (g)$$

Calcula la constante de equilibrio, K_c, para la reacción.

9. Un recipiente de reacción contiene NH_3, N_2 y H_2 en equilibrio a determinada temperatura. Las concentraciones de equilibrio son $[NH_3] = 0.25$ mol/L, $[N_2] = 0.11$ mol/L y $[H_2] = 1.91$ mol/L. Calcula la constante de equilibrio K_c para la síntesis del amoniaco, si la reacción se representa mediante cada una de las siguientes formas:

a) $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ NH_3\ (g)$

b) $^1/_2 N_2\ (g) + {}^3/_2\ H_2\ (g) \Leftrightarrow NH_3\ (g)$

10. Para el siguiente equilibrio:

$$2\ NO\ (g) + Cl_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ NOCl\ (g)$$

la constante de equilibrio a 35ºC vale 6.5×10^4 mol^{-1} L. En un experimento se mezclan 2.5×10^{-2} moles de NO (g), 8.5×10^{-3} moles de Cl_2 (g) y 6.3 moles de NOCl (g) en un recipiente de 3.0 L, ¿en qué dirección se desplazará el sistema para alcanzar el equilibrio?

11. Para los siguientes sistemas en equilibrio:

a) $PCl_5\ (g) \Leftrightarrow PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$

b) $2\ PbS\ (s) + 3\ O_2\ (g) \Leftrightarrow 2\ PbO\ (s) + 2\ SO_2\ (g)$

c) $H_2\ (g) + CO_2\ (g) \Leftrightarrow H_2O\ (g) + CO\ (g)$

Predice la dirección de la reacción neta en cada caso, como resultado de la disminución de la presión (aumento del volumen) del sistema a temperatura constante.

12. Considera el equilibrio entre los iones $[CoCl_4]^{2-}$ y $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, que poseen los colores mencionados bajo su fórmula

$$\underset{\text{azul}}{[CoCl_4]^{2-}} + 6\ H_2O \Leftrightarrow \underset{\text{rosa}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4\ Cl^- \qquad \Delta H^0 < 0$$

La reacción es exotérmica en la dirección en la que ha sido escrita.

Al incrementar la temperatura, la constante de equilibrio cambia su valor, de acuerdo con la exotermicidad de la reacción. ¿Se torna el vaso de reacción más azul o más rosa? ¿Qué sucede entonces al enfriar el vaso de reacción, se torna más azul o más rosa?

13. Considera el siguiente proceso en equilibrio

$$N_2F_4\ (g) \Leftrightarrow 2\ NF_2\ (g) \qquad \Delta H^\circ = 38.5\ kJ$$

Predice los cambios que se producirán ante las siguientes perturbaciones del equilibrio:
a) si la mezcla reaccionante se calienta, a volumen constante.
b) se saca gas NF_2 de la mezcla, a temperatura y volumen constantes.
c) se hace disminuir la presión sobre la mezcla reaccionante, a temperatura constante.

14. Para el proceso,

$$CO_2\ (g) + H_2\ (g) \Leftrightarrow CO\ (g) + H_2O\ (g)$$

llevado a cabo a 686°C, las concentraciones de equilibrio de las sustancias reaccionantes son [CO] = 0.5 mol/L, [H_2] = 0.045 mol/L, [CO_2] = 0.086 mol/L y [H_2O] = 0.040 mol/L.
a) Calcula K_c para la reacción a 686°C.
b) Si la concentración del CO_2 se elevara a 0.5 mol/L por adición de CO_2 ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases cuando se restableciera el equilibrio?

15. La formación del hidrógeno para la síntesis de Haber-Bosch del amoniaco se lleva a cabo a partir de metano, CH_4, en dos etapas.

En la primera se calienta una mezcla de vapor de agua y metano a unas 30 atmósferas sobre un catalizador de níquel a 800°C, para producir hidrógeno y monóxido de carbono:

$$CH_4\ (g) + H_2O\ (g) \Leftrightarrow CO\ (g) + 3\ H_2\ (g) \qquad \Delta H^0 = 206\ kJ$$

La segunda etapa se lleva a cabo a 1000°C, en presencia de aire, para convertir el metano remanente en hidrógeno:

$$CH_4\ (g) + {}^1/{}_2O_2\ (g) \Leftrightarrow CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \qquad \Delta H^0 = 35.7\ kJ$$

¿Qué condiciones de temperatura y presión favorecen la formación de productos tanto en la primera como en la segunda etapa?

BIBLIOGRAFÍA

Bard, A.J., *Chemical Equilibrium,* Harper International Edition, Nueva York, 1966. Capítulo 1.
Berl, E., Fritz Haber, *J. Chem. Educ.* 14, 203-207 (1937).
Caamaño, A. y Obach, D., *Química,* Editorial Teide, Barcelona, 2000. Capítulo 3.
Brown, T.L., Le May, H.E. y Bursten, B.E., *Química. La ciencia central.* Pearson educación, 9ª ed, México, 2004.
Chang, R., *Química.* McGraw-Hill. México, 6ª edición, 2001.
Ebbing, D., *Química general.* McGraw-Hill, México 5ª edición 1997.
Feldman, M. R., y Traver, M. L., Fritz Haber, *J. Chem. Educ.* 60 (6), 463-464 (1983).
Garritz, A. y Chamizo, J.A. *Tú y la química.* Pearson Educación, México, 1ª edición, 2001.
Haber, F., Chemistry in War, *J. Chem. Educ.* 22 (11), 526-553 (1945).
Noggle, J.H., *Physical Chemistry,* Little, Brown and Company, Boston, 1985. p. 271-275.
Quílez Pardo, J., Lorente Carbonell, S., Sendra Bañuls, F., Chorro Guardiola, F. y Enciso Orellana, E., *Química 2*, Editorial ECIR, Paterna (Valencia), 1997. Temas 5 y 9.
Quílez Pardo, J., Una propuesta curricular para la enseñanza de la evolución de los sistemas en equilibrio químico que han sido perturbados, *Educación química* 13(3), 170-187, 2002.

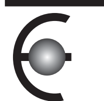
CAPÍTULO 11

SEGUNDA PARTE

LA TEORÍA

La hipótesis de la estructura corpuscular de la materia

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: **¿Todos la misma calidad?**

¿Respiramos todos la misma calidad de aire? Parece que no, porque no es lo mismo el aire en el campo que en la ciudad. En las grandes ciudades suele presentarse el problema de la contaminación atmosférica. ¿Qué ocurre si nos situamos todos en una ciudad? ¿Respiramos todos la misma calidad de aire en esa ciudad? Dentro de ciertos límites, esto es cierto, todos en la ciudad respiramos la misma calidad del aire, porque los gases atmosféricos se reparten por igual.

Los gases ocupan todo el espacio del recipiente que los contiene. Considera que el recipiente es la habitación en la que te encuentras en estos momentos. ¿Por qué razón el aire está en todos sitios, y no se concentra todo en una de las esquinas de la habitación? Lo que parece suceder es que el aire está compuesto de pequeñas moléculas que se mueven permanentemente entre las cuatro paredes del cuarto. Entre las moléculas de aire hay espacio vacío, ¿por qué entonces las moléculas de aire no se aglomeran en un solo sitio? Nunca ocurre que de repente uno de tus compañeros de banca comience a asfixiarse porque en esos momentos el oxígeno se fue de su alrededor, ¿o sí? ¿Qué modelo podemos construir, que nos explique y describa esta situación? ¿Cómo explicamos que todos respiramos la misma calidad de aire?

MODELOS Y REALIDAD

Ya que vamos a hablar en este capítulo de un primer modelo científico, el modelo cinético-molecular, vamos a empezar por transcribir algunos párrafos de la obra de Mario Bunge llamada *Teoría y realidad* (ver la nota bibliográfica completa en la bibliografía al final del capítulo). En ellos podremos captar con claridad que existen dos tipos de modelos: los objetos modelo y los modelos teóricos. Y que ambos son esenciales para el trabajo científico, que nos lleva a explicar las leyes de la naturaleza, siempre que los resultados obtenidos con ellos concuerden con los resultados experimentales. Lo anterior implica que siempre vamos a pedir congruencia entre los modelos y la realidad.

“La naturaleza existe sin ayuda de teorías científicas. No obstante, el hombre moderno no puede prescindir de las teorías científicas para avanzar, sea en el conocer, sea en el hacer. Destrúyase toda teoría científica y se destruirá no sólo la posibilidad de avanzar, sino también buena parte de lo ganado.

“El progreso científico se mide hoy por el progreso teórico mejor que por la acumulación de datos. La ciencia contemporánea no es experiencia, sino teoría más experiencia planeada, conducida y entendida a la luz de teorías. Estas teorías se presentan, con frecuencia creciente, en lenguaje matemático: las teorías específicas son, en efecto, modelos matemáticos de trozos de la realidad.

“Antes, la ciencia se dedicaba a observar, clasificar y especular. Hoy se dedica a construir objetos modelo y modelos teóricos, es decir, sistemas hipotético-deductivos, y los intenta contrastar empíricamente con la realidad. La ciencia se hace poco a poco en todas sus áreas, como los físicos lo han hecho desde Galileo, a saber, planteando cuestiones claras, imaginando modelos conceptuales de las cosas, a veces teorías generales, e intentando siempre justificar lo que se piensa y lo que se hace ya sea por la lógica, ya por otras teorías, ya por experiencias iluminadas por teorías.

“La conquista conceptual de la realidad comienza, lo que parece paradójico, por idealizaciones. Esas idealizaciones son los modelos conceptuales u objetos modelo, los cuales nos dan una imagen simbólica de lo real. Las otras vías –la razón pura, la intuición y la observación– han fracasado. Sólo modelos construidos con ayuda de la intuición y de

la razón y sometido a contrastación empírica han triunfado y, sobre todo, son susceptibles de ser corregidos en caso de necesidad.

"Para apresar la realidad se empieza por apartar información. Se agregan luego elementos hipotéticos, pero con una intención realista. Se construye así un modelo esquemático y que, para dar frutos, deberá injertarse en una teoría susceptible de ser confrontada con los hechos. Dicho de otra manera, es menester construir una teoría del objeto modelo —en dos palabras, un modelo teorético— como es el caso de la teoría cinético-molecular de los gases.

"Un modelo teorético es un sistema hipotético-deductivo concerniente a un objeto modelo que es, a su vez, una representación conceptual esquemática de una cosa o de una situación real o supuesta real. Un objeto modelo es, pues, una representación de un objeto real: a veces perceptible, a veces imperceptible, siempre esquemática y, en parte al menos, convencional. Un objeto modelo (incluso ingenioso) servirá de poco a menos que se lo encaje en un cuerpo de ideas en cuyo seno puedan establecerse relaciones deductivas, o sea, en un modelo teorético.

"El término 'modelo' designa una variedad de conceptos que es menester distinguir. En las ciencias teóricas de la naturaleza y del hombre parecen darse dos sentidos principales: el modelo en tanto que representación esquemática de un objeto concreto y el modelo en tanto que teoría relativa a esta idealización. El primero es un concepto del que ciertos rasgos pueden a veces representarse gráficamente, mientras que el segundo es un sistema hipotético-deductivo particular y, por tanto, imposible de figurárselo excepto como árbol deductivo.

"Hacer de las cosas concretas imágenes conceptuales (objetos modelo) cada vez más ricos y expandirlos en modelos teoréticos progresivamente complejos y cada vez más fieles a los hechos: es el único método efectivo para apresar la realidad por el pensamiento".

EL MODELO CINÉTICO MOLECULAR EN LOS GASES

En el capítulo 7 estudiamos las leyes de los gases. Éstas nos permiten predecir el comportamiento de ellos conforme se cambian variables como la temperatura, el volumen, la cantidad de sustancia o la presión, pero no explican lo que ocurre a nivel microscópico. Se sabe y se predice que un gas se expande cuando se eleva su temperatura, pero con las leyes de los gases no se sabe nada acerca del comportamiento de las moléculas del gas cuando eso ocurre. ¿Qué sucede a nivel molecular cuando aumenta la presión de un gas? Los líquidos adoptan la forma del recipiente que los contiene, mientras que los sólidos tienen formas definidas ¿por qué es diferente el comportamiento de los gases al de los líquidos y sólidos? Así, las diferentes propiedades de los distintos estados de agregación tienen que poderse explicar a nivel molecular. Para ello construimos un modelo: el modelo cinético-molecular.



Figura 11.1 Daniel Bernoulli (1700-1782). Se adelantó más de un siglo a los otros contribuyentes al modelo cinético-molecular. Nació en Groninga, Holanda. Publicó en 1738 su libro *Tratado de hidrodinámica*, donde desarrolló algunos de los principios básicos de la teoría cinética de los gases.

Postulados del modelo

Con el fin de entender el comportamiento de los gases a nivel microscópico, y también el de líquidos y sólidos, en los siglos XVIII y XIX, varios físicos encontraron que las propiedades de la materia en sus diversos estados de agregación se pueden explicar en términos del movimiento individual de pequeñas entidades que llamaron moléculas. Daniel Bernoulli (1700-1782), Rudolf Clausius (1822-1888), James C. Maxwell (1831-1879) y Ludwig Boltzmann (1844-1906) construyeron, con el tiempo y poco a poco, un modelo de constitución de la materia, basado en el movimiento de las moléculas, que se conoce como el modelo cinético-molecular. (Ver figura 11.1).

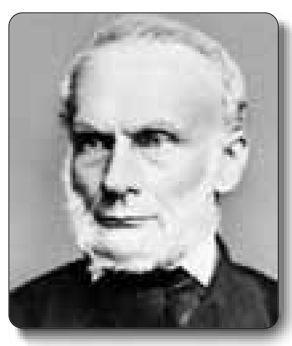


Figura 11.2
Rudolf Clausius (1822-1888). Profesor de física alemán. Estudió la teoría matemática de la elasticidad. Hizo estudios importantes sobre termodinámica y dio a conocer el concepto de entropía. Trabajó también, en 1857, sobre la teoría cinética de los gases.

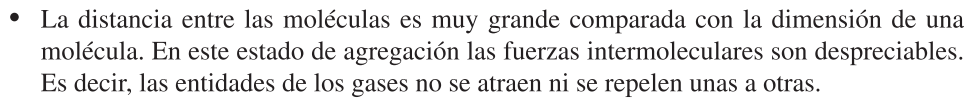
En 1738, Bernoulli tuvo éxito en derivar una relación entre la presión ejercida por un gas y la energía de los supuestos átomos existentes dentro de él. Fue la primera ocasión en que se construyó un modelo microscópico exitoso para explicar el comportamiento de los gases. Más de un siglo después, en 1857, Clausius (ver figura 11.2) publicó su libro llamado *La clase de movimiento que llamamos calor,* en el que propone que un gas consiste de pequeñas partículas en movimiento perpetuo, cuya rapidez está relacionada con su temperatura. Dos años más tarde, Maxwell imaginó que no era cierta la proposición de Clausius porque pensó que las partículas de un gas no podían llevar todas la misma rapidez y propuso t oda una distribución de rapideces. (Ver figura 11.8).

Finalmente Boltzmann, hacia 1872, hace un análisis más profundo de la distribución de rapideces de Maxwell, que desde entonces se llama de Maxwell-Boltzmann, hace un estudio de las colisiones atómicas, obtiene la ecuación de transporte y, en 1877, propone la naturaleza probabilística de la segunda ley de la termodinámica. Pocos años después de la muerte de Boltzmann, en 1906, toda su física se reivindicó: la existencia de los átomos no se cuestionó más, no había más críticas para la teoría cinética y era aceptada la naturaleza probabilística de la segunda ley. (Ver figura 11.3).

Después de revisar someramente estas cuatro contribuciones torales al modelo cinético-molecular, vamos a entrar en él pausadamente.
El modelo cinético-molecular se basa en los siguientes postulados generales:

- Toda la materia está constituida por pequeñas partículas, llamadas moléculas.
- Las moléculas se encuentran en continuo movimiento al azar, es decir, tienen distinta rapidez y se mueven en todas las direcciones posibles.
- Las moléculas pueden interactuar entre sí con fuerzas de mayor o menor intensidad.

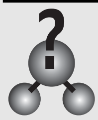
Para los gases en particular,



- La distancia entre las moléculas es muy grande comparada con la dimensión de una molécula. En este estado de agregación las fuerzas intermoleculares son despreciables. Es decir, las entidades de los gases no se atraen ni se repelen unas a otras.
- En ausencia de fuerzas externas y despreciando el efecto gravitacional, las moléculas están repartidas uniformemente en el recipiente que las contiene. Esto es, el número de moléculas por unidad de volumen es constante.
- Las colisiones con otras moléculas y con las paredes del recipiente son elásticas. En otras palabras, la energía se transfiere de una molécula a la otra como resultado de una colisión, pero la energía total de las moléculas en un sistema permanece constante.
- Los gases tienden a desplazarse desde regiones con más alta presión hacia regiones con menor presión.



Figura 11.3
Ludwig Boltzmann (1844-1906). Nació en Viena y fue profesor en Munich, Viena y Leipzig. Sus mayores contribuciones a la ciencia radican en el desarrollo de la teoría cinética de los gases, en sus aportes a la mecánica estadística, a la segunda ley de la termodinámica y en el cálculo de la radiación total emitida por un cuerpo negro.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
El volumen de las moléculas

Imagínate un gas con 10^{23} moléculas, cada una como una esfera de diámetro de 2Å. Calcula el volumen que ocupan solamente las moléculas del gas y compáralo con el volumen que tendría ese gas si estuviera a condiciones de temperatura ambiente (298 K) y presión atmosférica (1 atm).

Mediante este problema podemos darnos cuenta de las mínimas dimensiones de las moléculas comparadas con el volumen total de los gases.

Así, concebimos a una molécula como una esfera rígida de diámetro de 2 Å, o sea con un radio de 1×10^{-8} cm.

El volumen de la molécula es de $(4/3)\pi r^3 = 4.2 \times 10^{-24}$ cm^3.

Así, el volumen ocupado por 10^{23} moléculas es de 0.42 cm^3.

Comparemos este dato con el volumen gaseoso que ocupan 10^{23} moléculas (0.166 moles) a condiciones de temperatura de 298 K y presión de 1 atm:

$$V = nRT/P = 4.059 \text{ L} = 4059 \text{ cm}^3$$

Vemos que el volumen molecular resulta ser 10,000 veces menor que el volumen del gas. Por tanto, en nuestro recipiente de 4 L prácticamente ¡todo el espacio está vacío!

Aplicación del modelo en los gases

Con estos postulados del modelo cinético-molecular podemos estudiar el comportamiento de los gases. Para hacerlo, consideremos a una multitud de moléculas viajando en todas direcciones, chocando unas con otras y con las paredes del recipiente que las contiene. Entre una y otra molécula no hay nada, es decir, sólo hay espacio vacío.

La fuerza con la que chocan las partículas contra las paredes del recipiente puede calcularse por medio de la siguiente ecuación aproximada de la física, que corresponde a la segunda ley de Newton:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

y que nos habla de que el cambio en la cantidad de movimiento dividida por el intervalo de tiempo en que ocurre es igual a la fuerza aplicada.

En nuestro gas tenemos una multitud de moléculas que cambian su cantidad de movimiento al chocar contra la pared del recipiente. Así, calcularemos la fuerza colocando la magnitud del cambio en la cantidad de movimiento de una sola molécula, $|\Delta p|$, multiplicada por el número de moléculas que chocan, N_{ch}, en un dado tiempo, t, y dividiendo por ese tiempo. Así, la expresión para la magnitud de la fuerza sería:

$$|F| = \frac{|\Delta p| N_{ch}}{t} \quad (1)$$

El cambio en la cantidad de movimiento de una molécula lo vamos a calcular suponiendo que choca perpendicularmente contra la pared y que lo hace viajando a la rapidez promedio. Dicho cambio es igual a la cantidad de movimiento al final del choque menos la cantidad de movimiento inicial, antes del choque

$$\Delta p = p_f - p_i$$

Si proponemos que la molécula lleva una rapidez media inicial de $\bar{v}$, la rapidez final será $-\bar{v}$, ya que suponemos que la molécula no cambia la magnitud de su rapidez, pero sí cambia el sentido, ya que al final aparece rebotando en la dirección contraria (ver figura 11.4). Por ello,

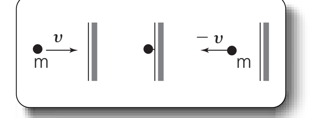


Figura 11.4
Cambio en la cantidad de movimiento para una molécula que choca perpendicularmente contra la pared.

$$\Delta p = -m\bar{v} - m\bar{v} = -2m\bar{v}$$

La magnitud del cambio en la cantidad de movimiento es, entonces:

$$|\Delta p| = 2m\bar{v} \quad (2)$$

Para calcular N_{ch} consideraremos una simplificación en el movimiento al azar de las moléculas. Pensaremos que la tercera parte de ellas se mueven, en promedio, con rapidez $\bar{v}_x$,

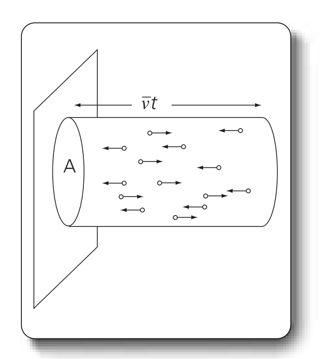


Figura 11.5
En esta versión simplificada del movimiento de las moléculas de un gas suponemos que sólo la tercera parte se mueven en cada dirección, o sea que la sexta parte de las que se encuentran dentro de este cilindro van a chocar en menos de *t* segundos con la pared. Se han pintado solamente las moléculas que se mueven en la dirección perpendicular al área *A*.

otra tercera parte con rapidez $\bar{v}_y$, y la tercera parte con rapidez $\bar{v}_z$. Bajo esta simplificación, el número de moléculas que experimentan un choque en *t* segundos contra la pared son las que viajan en este momento hacia la pared y se encuentran a una distancia máxima de ella. Este dato resulta de que la velocidad media es igual a la distancia viajada sobre el tiempo, $\bar{v} = d/t$. De esta expresión, las moléculas que se encuentran a una distancia $d = \bar{v}t$ chocarán con la pared en un tiempo máximo *t*. Entonces, la sexta parte de las moléculas que se encuentran en el cilindro de área *A* y altura $\bar{v}t$ de la figura 11.5 son las que chocan en un tiempo *t* contra la pared (porque sólo la mitad de la tercera parte se mueve en la dirección correcta, hacia la pared del área *A*).

Si llamamos *N*/*V* al número de partículas por unidad de volumen, el número de moléculas, N_{ch}, que chocan con la superficie *A* en el tiempo *t* son la sexta parte de las que se encuentran dentro del cilindro de la figura 11.5.

$$N_{ch} = \frac{1}{6}\frac{N}{V}A\bar{v}t \tag{3}$$

Sustituyendo las expresiones (2) y (3) en la (1), llegamos a que:

$$F = (2m\bar{v})\left(\frac{1}{6}\frac{N}{V}A\bar{v}t\right)\frac{1}{t} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\bar{v}^2A$$

Como la presión es igual a la fuerza sobre el área, entonces:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\bar{v}^2$$

Hemos llegado a que la presión de los gases es el resultado de las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente.

> La presión de un gas depende de la fuerza sobre el área, la fuerza, a su vez, del cambio de la cantidad de movimiento de todas las colisiones de las moléculas que chocan contra la pared del recipiente por unidad de tiempo.

La expresión anterior también se puede escribir como:

$$PV = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2 \tag{4}$$

La energía cinética promedio de las moléculas es:

$$\bar{\varepsilon}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 \tag{5}$$

podemos sustituir esta expresión en la ecuación (4), para obtener una relación entre la energía cinética promedio de las moléculas y la presión y el volumen del gas:

$$PV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}_c \tag{6}$$

Esta última ecuación se puede comparar con la ecuación del gas ideal, que es un buen referente para el modelo cinético-molecular:

$$PV = nRT$$

En esta ecuación vamos a escribir $n = N/N_0$, donde N_0 es la constante de Avogadro.

$$PV = \frac{N}{N_0} RT \tag{7}$$

Igualando, finalmente (6) y (7) obtenemos una expresión que nos relaciona la energía cinética promedio de las moléculas con la temperatura absoluta del gas:

$$\bar{\varepsilon}_c = \frac{3}{2}\frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} kT \tag{8}$$

Hemos sustituido en esta expresión $k = R/N_0$, la constante de Boltzmann, que vale 1.38×10^{-23} J/K.

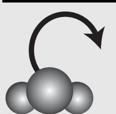
Vemos en la ecuación (8) que la energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta (en Kelvin) del gas. Las moléculas de cualquier gas a una cierta temperatura tienen la misma energía cinética promedio.

> Dado que la energía cinética de las moléculas es proporcional a la temperatura, hemos alcanzado una interpretación molecular de la temperatura. La temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética de las moléculas, un índice de su movimiento aleatorio. A mayor temperatura, mayor energía tendrán las moléculas.

Podemos calcular la energía cinética promedio de las moléculas en función de la temperatura y luego, a partir de la ecuación (5) podemos calcular el cuadrado de la rapidez promedio y su raíz cuadrada, conocida como rapidez raíz cuadrática media, v_{rcm}, cuya ecuación podemos ahora escribir de diferentes formas:

$$v_{rcm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}_c}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{9}$$

Con la teoría cinética de los gases podemos explicar porqué olemos un perfume. Las moléculas de gas se mueven rápidamente y en todas direcciones hasta ocupar todo el espacio del recipiente que las contiene, por lo cual el perfume llegará hasta nosotros y podremos detectarlo con el olfato. Veremos en un rato más cómo esa rapidez de movimiento es de cientos de metros por segundo.



TE TOCA A TI:
Propiedades de los gases

Haz equipos de cuatro personas y entre todos encuentren respuesta a las siguientes preguntas:

a) En estos momentos probablemente se encuentran adentro de una habitación que está llena de gases. Si los gases son en su mayoría espacio vacío, ¿por qué las entidades de aire no se dirigen todas hacia una de las esquinas del cuarto? Finalmente hay espacio vacío y en principio las entidades gaseosas podrían ocuparlo.

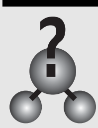
b) ¿Por qué no se caen las entidades dentro de su espacio vacío? Es decir, por qué no pensar que van perdiendo energía conforme colisionan unas con otras y terminan por caerse al espacio vacío.

c) Las moléculas de oxígeno que hay en la atmósfera están uniformemente repartidas en el aire. ¿Por qué no se concentra el oxígeno en un lugar determinado? ¿Por qué no ocurre que de repente uno de nosotros comience a asfi-

xiarse mientras que los otros respiramos normalmente? ¿Por qué todos respiramos la misma calidad de aire?

d) El dibujo de la figura 11.6 representa a las entidades de un gas en un recipiente. ¿Qué es lo que se encuentra entre una molécula y la otra?

Figura 11.6 Representación de un gas.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Energía cinética promedio

Calcula la energía cinética promedio de las moléculas de un gas a 10 K, 100 K y 1000 K. Calcula igualmente, a las tres temperaturas dadas, la rapidez raíz cuadrática media $\sqrt{\overline{v^2}}$ dada la masa de la molécula como 6.642×10^{-27} kg.

Con ayuda de la expresión (8), calculamos los tres valores de ε_c

$$\varepsilon_c = 3/2(1.38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})\ (10\ \text{K}) = 2.07 \times 10^{-22}\ \text{J}$$

$$\varepsilon_c = 3/2(1.38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})\ (100\ \text{K}) = 2.07 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

$$\varepsilon_c = 3/2(1.38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})\ (1000\ \text{K}) = 2.07 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

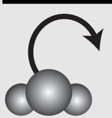
Las correspondientes rapideces raíz cuadrática media se calculan a partir de la ecuación (9) como:

$$v_{rcm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_c}{m}} = \sqrt{\frac{2(2.07 \times 10^{-22}\ \text{J})}{6.642 \times 10^{-27}\,\text{kg}}} = 249.6\ \text{m/s}$$

$$v_{rcm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_c}{m}} = \sqrt{\frac{2(2.07 \times 10^{-21}\ \text{J})}{6.642 \times 10^{-27}\,\text{kg}}} = 789.5\ \text{m/s}$$

$$v_{rcm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_c}{m}} = \sqrt{\frac{2(2.07 \times 10^{-20}\ \text{J})}{6.642 \times 10^{-27}\,\text{kg}}} = 2496.6\ \text{m/s}$$

Vemos que las rapideces de las moléculas cambian drásticamente con sólo aumentar un cero en la temperatura en grados Kelvin. A la temperatura ambiente (25°C = 298 K) la energía cinética promedio vale 6.169×10^{-21} J y la rapidez raíz cuadrática media toma un valor de 1362.9 m/s, por lo que vemos que la rapidez de las moléculas del gas a estas condiciones es de ¡más de un kilómetro por segundo!



TE TOCA A TI:

Rapidez de las moléculas

Emplea la ecuación (9) para calcular la rapidez raíz cuadrática media de las moléculas de O_2 y de O_3 a una temperatura de 25 °C.

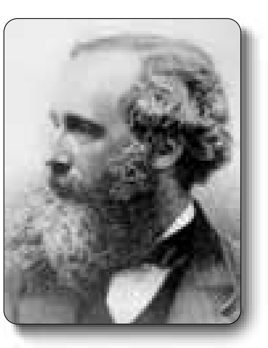


Figura 11.7
James Clerk Maxwell (1831-1879). Matemático y físico escocés, nacido en Edimburgo. Su primer puesto como profesor lo obtuvo en Aberdeen, y luego fue nombrado profesor en el King's College de Londres. Cubrió una amplísima gama de temas en sus investigaciones, desde los anillos de Saturno, hasta las ecuaciones de la teoría electromagnética. Hizo una contribución notable a la teoría cinética de los gases, en la que halló la distribución de las rapideces de las moléculas gaseosas.

Distribución de las rapideces en un gas

Utilizamos en esta sección el término rapidez en lugar del de velocidad, ya que ésta es un vector cuya magnitud es, precisamente, la rapidez. Maxwell (ver figura 11.7) fue el primero que encontró una expresión para la distribución de rapideces de las moléculas de un gas. La distribución de Maxwell de 1860, en la ecuación (10), contiene el número de moléculas, dn_v, que tienen rapideces entre v y $v + dv$, dividido por el número total de moléculas presentes, N. Lo que expresa la distribución de Maxwell es la probabilidad de encontrar una molécula con una rapidez entre v y $v + dv$, dividida por la amplitud del intervalo, dv.

$$\frac{1}{N}\frac{dn_v}{dv} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \tag{10}$$

Esta ecuación se dice que tiene forma gaussiana, pues Johann C. F. Gauss (1777-1855) fue un matemático famoso que se encontró en multitud de aplicaciones con una función exponencial con menos el cuadrado de la variable independiente en el exponente, como la ecuación (10). Vamos a ver trazada la gráfica de esta expresión en la figura 11.8 para la molécula diatómica del nitrógeno, a dos temperaturas diferentes, 100 K y 300 K.

Véase cómo a 100 K las rapideces se distribuyen entre cero y 700 m/s y cómo ese intervalo se extiende hasta 1,100 m/s a 300 K. Se nota entonces que, a mayor temperatura, la distribución se achata y se corre hacia mayores valores de la rapidez, con lo cual se corre igualmente el valor de la rapidez más probable, que es el valor de rapidez para la cual se tiene el máximo en la distribución.

La rapidez más probable se define como el punto máximo de la distribución, a una temperatura dada y se puede obtener con la expresión:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \tag{11}$$

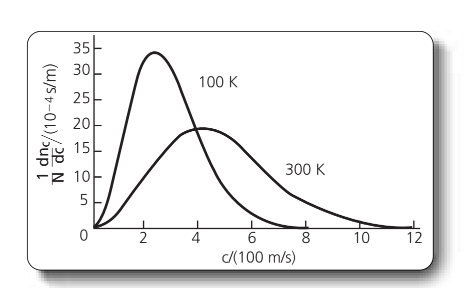


Figura 11.8
Distribución de Maxwell para el dinitrógeno a dos temperaturas

Nota que la rapidez más probable no da exactamente el valor de la rapidez raíz cuadrática media, para la cual encontramos un 3 en lugar de un 2, en la expresión (9).

La distribución de rapideces moleculares nos ayuda a investigar el movimiento molecular con mayor detalle. Supón que tienes un gran número de moléculas de gas en un recipiente, digamos 1 mol. Como puedes suponer, el movimiento de las moléculas es totalmente al azar e impredecible. Sin embargo, mientras mantengamos la temperatura constante la energía cinética promedio de las moléculas, su rapidez raíz cuadrática media o su rapidez más probable se mantienen constantes, pero es falso que todas las moléculas posean la misma rapidez. Lo que nos interesa es la diversidad o distribución de rapideces.

En la figura 11.9 presentamos gráficamente cómo se incrementa la proporción de moléculas que cuentan con rapideces superiores a un dado valor v_1. A menor temperatura, T_1, la distribución de rapideces nos muestra un área reducida para rapideces superiores a v_1, lo cual quiere decir una baja probabilidad de que la rapidez sea superior a v_1. Al incrementarse la temperatura a T_2, la curva de distribución de rapideces se vuelve más plana y más extendida hacia mayores valores de v. El área por debajo de la curva de distribución para mayores rapideces a v_1 se ha vuelto más grande, por lo que se ha incrementado la probabilidad de que las moléculas tengan rapideces mayores que v_1.

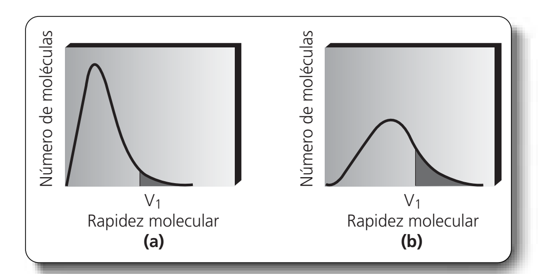
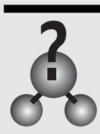


Figura 11.9
Distribución de Maxwell para un gas a dos diferentes temperaturas $T_2 > T_1$. Se ha marcado en ambas distribuciones el área que corresponde a la probabilidad de que la rapidez sea superior a v_1.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Rapidez más probable

Calcula la rapidez más probable para un átomo de helio (M = 4 g/mol) a 10 K, 100 K y 1000 K.

Calculamos con la expresión (11), recordando el valor de la constante *R* de los gases como 8.314 J/(mol K) y transformando a kilogramos por mol la masa molar.

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2(8.314\ \text{J/molK})(10\text{K})}{4\text{g/mol}(1\ \text{kg}/1000\ \text{g})}} = 203.9\ \text{m/s}$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2(8.314\ \text{J/molK})(100\text{K})}{4\text{g/mol}(1\ \text{kg}/1000\ \text{g})}} = 644.7\ \text{m/s}$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2(8.314\ \text{J/molK})(1000\text{K})}{4\ \text{g/mol}(1\ \text{kg}/1000\ \text{g}}} = 2038.8\ \text{m/s}$$

En el capítulo 7 vimos las leyes de los gases y otras propiedades de los gases y los líquidos, que ahora retomamos para hablar de su interpretación molecular. Tocaremos entonces los mismos puntos que en el capítulo 7, pero ahora con un lenguaje molecular de por medio. Iniciamos con las leyes de Boyle, Gay Lussac y Charles.

Ley de Boyle

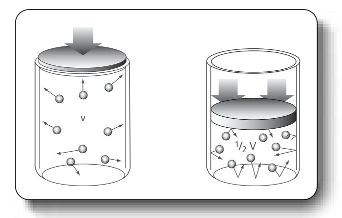


Figura 11.10
Cuando el volumen de un gas disminuye, la presión aumenta porque las moléculas de gas colisionan más frecuentemente con las paredes del recipiente.

La ley de Boyle indica que presión y volumen son inversamente proporcionales cuando se mantienen la temperatura y la cantidad de sustancia constantes. Para entender esta ley a nivel microscópico, imagina que puedes ver las moléculas presentes en un gas. La presión la ejercerán las moléculas cada vez que colisionen con las paredes del recipiente. Si el volumen es menor, las distancia entre las paredes es más pequeña y las moléculas de gas las golpearán con más frecuencia. Debido a esto la presión aumentará. La figura 11.10 muestra un dibujo donde se observan las entidades de un gas en dos recipientes de volúmenes distintos.

Ley de Gay-Lussac

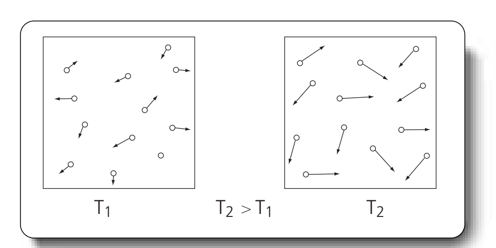


Figura 11.11
Cuando la temperatura aumenta, las entidades del gas se mueven más rápido y colisionan más veces con las paredes del recipiente. De esta forma, la presión aumenta.

La ley de Gay Lussac indica que a volumen y cantidad de sustancia constantes, la temperatura y la presión de un gas son directamente proporcionales. Si pudiéramos ver las entidades de un gas, lo que veríamos al aumentar la temperatura es que su energía cinética promedio aumenta. El calor transferido para incrementar la temperatura se convierte en energía cinética, con lo cual la rapidez de todas las moléculas se incrementa. Al moverse más rápido, podrán alcanzar las paredes del recipiente de volumen constante un mayor número de veces y colisionar con ellas. Por esta razón, la presión del gas aumenta cuando es mayor la temperatura.(Ver figura 11.11).

Ley de Charles

La ley de Charles indica que a presión y cantidad de sustancia constantes, el volumen es directamente proporcional a la temperatura. Al incrementarse la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas y, como la presión ha de mantenerse constante, la única forma de lograrlo es incrementando el volumen, ya que aumentando la trayectoria de las moléculas puede mantenerse la frecuencia de colisiones contra la pared.

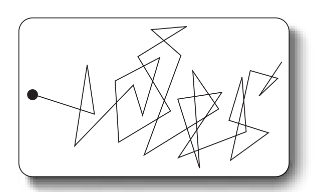


Figura 11.12
Es muy pequeña la distancia que viaja una molécula entre colisiones sucesivas, conocida como trayectoria libre media. El tiempo libre medio es el tiempo que viaja una molécula entre dos colisiones y es aproximadamente de nanosegundos (1×10^{-9} s) a condiciones normales.

Ley de difusión de Graham

La difusión de los gases implica el mezclado gradual de moléculas de un gas entre las moléculas de otro gas, en virtud de sus propiedades cinéticas. La difusión es una demostración experimental del movimiento aleatorio de las moléculas gaseosas. La difusión de un gas en otro toma un cierto tiempo. Una persona al otro lado de una habitación tarda un tiempo razonable en percatarse de que se ha abierto una botella de amoníaco en ella. Ello ocurre debido a las múltiples colisiones que se dan entre las moléculas gaseosas (ver figura 11.12).

En 1832 un químico escocés llamado Thomas Graham encontró que:

> Bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, las rapideces de difusión de las sustancias gaseosas son inversamente proporcionales a sus masas molares.

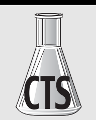
Esta expresión se conoce como ley de difusión de Graham y tiene una explicación simple a la luz del modelo cinético-molecular. La expresión matemática de la ley de Graham es la siguiente, donde α es la constante de proporcionalidad:

$$\frac{r_1}{r_2} = \alpha \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Si procedemos a obtener el cociente, por ejemplo, de las rapideces más probables para dos gases con diferentes masas molares, alcanzamos una expresión muy similar a la ley de difusión de Graham:

$$\frac{v_{mp_1}}{v_{mp_2}} = \frac{\sqrt{\frac{2RT}{M_1}}}{\sqrt{\frac{2RT}{M_2}}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

De esta manera, el gas que se difunde más rápidamente es el hidrógeno, pues es el que tiene la menor masa molar (alrededor de 1 g/mol). Le sigue el helio, que por tener una masa molar de 4 g/mol, se difunde a una rapidez que es la mitad de la del hidrógeno.



CTS Industrial:
Separación de isótopos

La ley de Graham nos muestra que dos isótopos de un elemento, por el solo hecho de tener diferente masa, se mueven a diferentes rapideces en un proceso de efusión.

Efusión es el proceso por el cual un gas bajo presión escapa de un compartimento de un contenedor a otro, a través de una pequeña apertura. Puede decirse que las rapideces de efusión son similares a las de difusión. (Ver figura 11.13).

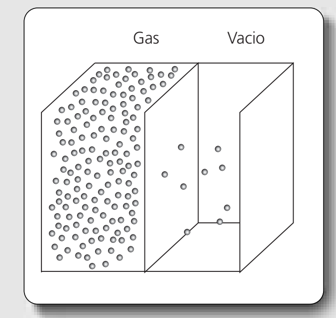


Figura 11.13
Efusión gaseosa. Las moléculas de gas se mueven de una región de alta presión (a la izquierda) a otra de baja presión (a la derecha), a través de un pequeño agujero.

Por ejemplo, los isótopos ligero y pesado del hidrógeno molecular, el H_2 y el D_2, tienen el siguiente cociente de rapideces de efusión en virtud de sus diferentes masas molares:

$$\frac{r_{D_2}}{r_{H_2}} = \sqrt{\frac{4.0}{2.0}} = 1.4$$

El cociente es mucho menor para el neón-20 y el neón-22:

$$\frac{r_{^{22}\mathrm{Ne}}}{r_{^{20}\mathrm{Ne}}} = \sqrt{\frac{22.0}{20.0}} = 1.05$$

y mucho menor aún para los dos isótopos más o menos estables del uranio, el uranio-235 y el uranio-238:

$$\frac{r_{^{238}\mathrm{U}}}{r_{^{235}\mathrm{U}}} = \sqrt{\frac{238.05}{235.04}} = 1.0064$$

Aunque nos parezca ridícula la diferencia en las rapideces de efusión de los dos isótopos del uranio, éste es el procedimiento que se emplea para separarlos. Se utiliza el hexafluoruro de uranio, de tal forma que cambia todavía más desfavorablemente el cociente de las rapideces:

$$\frac{r_{^{238}UF_6}}{r_{^{235}UF_6}} = \sqrt{\frac{238.05 + (6 \times 18.998)}{235.04 + (6 \times 18.998)}} = 1.0043$$

El proceso de separación se lleva a cabo en múltiples etapas (alrededor de 2000) en cada una de las cuales se logra una eficiencia de 1.0043, o sea con una eficiencia global de 1.0043^{2000}, así que se logra separar el isótopo del uranio-235 con un 99% de pureza.

Este proceso de separación es importante porque el isótopo de uranio-235 sí resulta fisionable y el del uranio-238 no. Hay que meter al reactor nuclear un uranio enriquecido con el isótopo 235 para que pueda darse el fenómeno de fusión en una planta nucleoeléctrica.

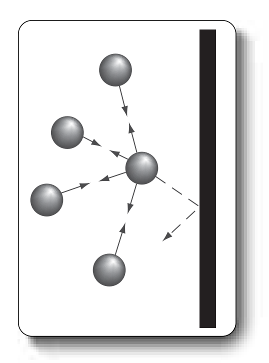


Figura 11.14
La velocidad de una molécula que se está moviendo hacia la pared del recipiente es reducida por la atracción de las otras moléculas vecinas. Consecuentemente, el impacto que tendría esta molécula sobre la pared sería más alto si no se dieran las interacciones entre las moléculas. En general, la presión medida del gas es siempre menor que la que tendría si se comportase idealmente.

Gases reales

A presión atmosférica las entidades de gas están lo suficientemente separadas como para que la interacción entre ellas sea insignificante. Cuando la presión es alta, la densidad del gas aumenta, las moléculas se acercan unas a otras con lo que las fuerzas atractivas actúan y afectan el movimiento de las entidades del gas. Es entonces cuando el gas deja de comportarse idealmente.

Otra forma de observar el comportamiento no ideal es enfriando un gas. Cuando la temperatura baja, las fuerzas atractivas tienen una mayor influencia.

Para estudiar a los gases reales hay que considerar el volumen de las entidades y la interacción entre ellas. Esto lo hizo por primera vez Johannes Diderick van der Waals (1837-1923).

Para deducir las correcciones debidas al volumen de las moléculas, veamos que en la ecuación del gas ideal V representa el volumen del recipiente. Sin embargo, cada entidad gaseosa ocupa un volumen finito (b), por lo que el volumen efectivo del gas es igual a

$$(V - n\,b)$$

donde n es la cantidad de sustancia del gas y b es una constante particular para cada gas. El término $n\,b$ representa el volumen ocupado por n moles de gas. En esta ecuación lo que se hace es considerar que las moléculas ocupan un volumen. Por lo mismo, el volumen efectivo del gas será el volumen del recipiente menos el volumen que ocupan las moléculas.

Las correcciones debidas a la interacción entre las entidades se pueden deducir bajo la consideración de que la atracción entre las entidades disminuye la fuerza de colisión con las paredes del recipiente (ver figura 11.14).

Una molécula que se acerca a una pared va a "pegarle menos fuerte" al verse sometida a las atracciones de las que la rodean. El efecto general es que la presión real es menor que la presión del modelo de gas ideal. Con esto, van der Waals propuso que la presión del modelo ideal (P_{ideal}) podía relacionarse con la presión experimental o real (P_{real}) a través de la siguiente ecuación:

$$P_{ideal} = P_{real} + (an^2)/V^2$$

En esta ecuación, a es una constante particular para cada gas, n es la cantidad de sustancia y V es el volumen del gas. El término que corrige a la presión considera que la interacción entre las entidades del gas depende de la frecuencia con la que las moléculas interaccionen entre sí. Esa frecuencia está dada, para cada dos entidades, por el cuadrado de la densidad, n^2/V^2. La constante a es una constante de proporcionalidad.

Con estas correcciones, la ecuación de van der Waals se expresa como

$$\underbrace{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\text{corrección a la presión}} \underbrace{(V - nb)}_{\text{corrección al volumen}} = nRT$$

La ecuación de van der Waals representó el avance más notable de nuestro entendimiento del comportamiento de los gases reales alcanzado en el siglo XIX. En la tabla 11.1 se encuentran los valores de las constantes *a* y *b* para algunos gases.

Tabla 11.1
Los valores de *a* y *b* son constantes y particulares para cada gas. Se escogen de tal manera que describan lo mejor posible el comportamiento experimental.

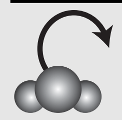
Gas	***a*** **(atmL²/mol²)**	***b*** **(L/mol)**
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H_2	0.244	0.0266
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
Cl_2	6.49	0.0562
CO_2	3.59	0.0427
CH_4	2.25	0.0428
CCl_4	20.4	0.138
NH_3	4.17	0.0371
H_2O	5.46	0.0305

Los valores de a indican qué tan fuerte es la atracción entre las entidades del gas. Existe también una relación entre el valor de b y el tamaño de las moléculas.

Cerramos este tema con las palabras de Leopoldo García Colín tomadas del libro de la bibliografía: "Vale la pena insistir en que con la ecuación de van der Waals es posible obtener una imagen cualitativa global de cómo se comporta una sustancia pura, no sólo

en la fase gaseosa, sino también en la región donde el gas coexiste en equilibrio con el líquido, lo que comúnmente llamamos ebullición, y en la región donde la sustancia existe como líquido. Los gases reales como los conocemos en la vida cotidiana —el aire que respiramos, el vapor de una caldera, el dióxido de azufre que contamina nuestra atmósfera, el amoniaco con el que fabricamos fertilizantes— tienen propiedades más complicadas que las que pueden predecirse con la ecuación de van der Waals.

No obstante, este modelo ha servido para generar otros más complicados que permiten incorporar en su descripción a gases como los citados. Así pues, la teoría cinética nos permite establecer la plataforma mínima de conocimiento a partir de la cual esas extrapolaciones tienen una base molecular".



TE TOCA A TI:
Gases reales

a) De acuerdo a los valores de la tabla 11.1, ¿cuál es el gas que tiene mayor atracción intermolecular? ¿Cuál de los gases se comportará más alejado del modelo del gas ideal? ¿Qué relación encuentras entre el tamaño atómico o molecular y el valor de la constante *b*?

b) Considera que 3.5 moles de amoniaco (NH_3) ocupan un volumen igual a 6 L a 50 ºC. Calcula la presión que ejerce el gas mediante la ecuación del gas ideal y con la ecuación de van der Waals. Compara ambos resultados y analízalos por escrito.

EL MODELO CINÉTICO-MOLECULAR EN LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Para los líquidos, en particular, el modelo cinético-molecular incluye la siguiente suposición:

- La distancia entre las moléculas es pequeña. Las moléculas no ocupan posiciones definidas, pero se mueven cerca unas de las otras. Existen fuerzas intermoleculares de atracción que son responsables de la estructura de los líquidos.

Para los sólidos, en particular,

- Las moléculas se encuentran también cercanas entre sí. Las fuerzas de atracción frecuentemente originan arreglos ordenados. Los movimientos moleculares están sumamente restringidos, y consisten principalmente en vibraciones alrededor de puntos fijos.

La principal diferencia entre los gases y la materia llamada "condensada" (líquidos y sólidos) es la distancia entre las moléculas. En los gases, la distancia entre ellas es tan grande comparada con su diámetro, que a temperatura y presión ambiente no hay una interacción apreciable entre ellas. Como hay una gran cantidad de espacio vacío entre las moléculas, los gases pueden comprimirse, expandirse y ocupar todo el recipiente que los contiene. Por lo mismo tienen una densidad muy baja.

En los líquidos, las moléculas están más cercanas, debido a una fuerza atractiva neta entre ellas, por lo que se reduce el espacio vacío entre ellas. Por eso, son mucho más difíciles de comprimir que los gases, y su densidad es mayor. En los líquidos las moléculas pueden moverse con menos libertad que en los gases, debido a las fuerzas de interacción entre ellas.

En los sólidos las moléculas mantienen posiciones fijas, el espacio vacío que hay en-

tre ellas es aún menor, por lo cual es mucho más difícil comprimirlos y el movimiento molecular es más lento. Los sólidos tienen por eso forma y volumen definidos. Por lo general (la única excepción es el agua) los sólidos son más densos que los líquidos. (Ver figura 11.15).

Las moléculas en los líquidos y los sólidos se mantienen unidas por una o más fuerzas de interacción atractivas.

Uno de los problemas de actualidad en la teoría de los líquidos simples es el de encontrar la forma adecuada para describir, tanto la fuerza interatómica en función de la distancia entre las moléculas, como de otros factores característicos de la estructura molecular, que den lugar a valores teóricos de la presión y la energía interna de un líquido que sean consistentes con los resultados experimentales.

CAPÍTULO 11

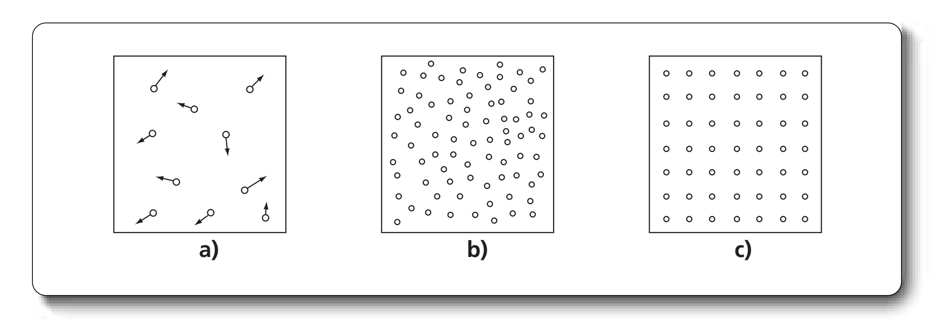
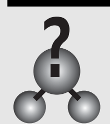


Figura 11.15
a) Las moléculas en los gases están muy distanciadas unas de otras. ***b)*** en los líquidos las moléculas están mucho más reunidas. ***c)*** en los sólidos las moléculas tienen posiciones fijas, con un movimiento molecular menor aún.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
El volumen molecular en los líquidos

Calcula el volumen de una molécula de agua en el líquido, sabiendo que un mol de agua ocupa un volumen de 18 cm^3. Compara de alguna forma el volumen de esta molécula con una aproximación del volumen real de una molécula de agua.

El volumen de una molécula de agua se puede calcular dividiendo 18 cm^3/mol por la constante de Avogadro, 6.022×10^{23} moléculas/mol. El resultado es 3×10^{-23} cm^3/molécula. Suponiendo que la molécula es un cubo, el lado del cubo resulta igual a $\sqrt[3]{3 \times 10^{-23}} = 3.1 \times 10^{-8}$ cm. Tenemos ahora que comparar un cubo con 3.1 Å = 310 pm de lado con el volumen real de una molécula de agua. Para ello tomamos de una tabla de radios covalentes los radios de oxígeno e hidrógeno: 73 pm y 37 pm. Construimos entonces una molécula de agua uniendo una esfera con 73 pm de radio con dos esferas de radio de 37 pm, colocadas a 104° entre ellas (ver figura 11.16). Vemos que nos queda aproximadamente un paralelepípedo de 146 por 186 por 226 pm, el cual resulta ciertamente menor que el cubo de 310 pm de lado. De cualquier forma, es claro que en los líquidos el espacio ocupado en promedio por una molécula es poco mayor al espacio real molecular.

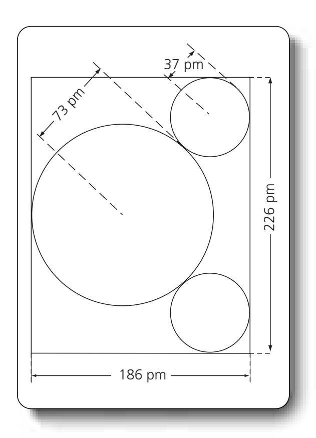


Figura 11.16
Aproximación al tamaño real de una molécula de agua. Construimos una molécula de agua con tres esferas, la del oxígeno de radio 73 pm y las de los hidrógenos de radio de 37 pm. Nos queda una molécula que podemos representar en forma de un paralelepípedo con un espesor de 146 pm colocada en una base rectangular de 186 por 226 pm.

Evaporación

Empecemos por considerar dos líquidos, por ejemplo agua y éter, colocados en recipientes abiertos, por lo que estarán en contacto con el aire atmosférico. En cada uno de estos líquidos las moléculas se mueven a rapideces diferentes y en todas direcciones. En un instante dado, aquellas que estén en la superficie y que tengan una rapidez suficiente para superar a las fuerzas atractivas que ejercen sobre ellas las moléculas vecinas, podrán escapar a la atmósfera.

El éter etílico se evapora más fácilmente que el agua porque sus moléculas se atraen menos unas con las otras. Así, pueden salir más fácilmente a la fase gaseosa.

Veamos cuál es la razón por la cual se enfría la sopa cuando le soplamos. Al soplar estamos removiendo de la superficie a las moléculas gaseosas y permitiendo que ocupen su lugar nuevas moléculas que salen de la fase líquida. Esas nuevas moléculas son las más rápidas de la fase líquida. Al ser rápidas pueden salirse como moléculas gaseosas a la atmósfera. De esta forma, las moléculas que se mueven a mayor rapidez se salen de la sopa. Las que se quedan en ella se mueven a menor rapidez y tienen menos energía cinética. La energía cinética de las moléculas que están en la sopa líquida es menor, y por eso se dice que la sopa se ha enfriado.

Presión de vapor

En el capítulo 7 ya citamos lo que significa el término presión de vapor. El fenómeno de la presión de vapor se da cuando cerramos los recipientes de la figura 11.17 al contacto de la atmósfera. Una proporción de la sustancia permanece en la fase gaseosa y genera una presión llamada presión de vapor, que es característica de cada sustancia, a una cierta temperatura. En las tablas 11.2 y 11.3 se muestran los datos de presión de vapor para el éter etílico y el agua, a distintas temperaturas.

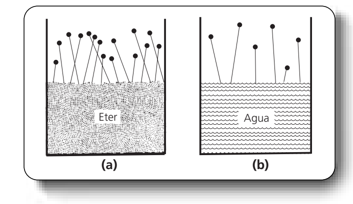


Figura 11.17
Evaporación. a) el éter etílico se evapora más fácilmente que el agua b).



Figura 11.18
Cuando soplamos a la sopa desplazamos el equilibrio existente del gas con el líquido. Se evaporan nuevas moléculas de la fase líquida, con lo cual disminuye la energía cinética promedio en esa fase. Es decir, se enfría el líquido.

Tabla 11.2
Presión de vapor del éter etílico.

Presión (mmHg)	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
Temperatura (°C)	−74.3	−56.9	−48.1	−38.5	-27.7	−21.8	−11.5	2.2	17.9	34.6

Tabla 11.3
Presión de vapor del agua.

Presión (mmHg)	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
Temperatura (°C)	−17.3	1.2	11.2	22.1	34.0	41.5	51.6	66.5	83.0	100.0

Vamos a suponer que en los líquidos, al igual que en los gases, se tiene una distribución maxwelliana de los valores de la rapidez molecular.

Los líquidos muestran una presión de vapor debido a que una fracción de las moléculas tiene la rapidez suficiente como para separarse de la fase líquida y entrar a la fase gaseosa. La presión de vapor crece con la temperatura porque a mayor temperatura la gráfica de distribución de los valores de la rapidez tiende hacia números mayores.

Ebullición

Cuando se le da energía a un líquido constantemente llega un momento en que *todas* las moléculas del líquido parecen tener suficiente energía para evaporarse. En este momento se manifiesta la aparición de burbujas en el líquido, y decimos que el líquido *hierve*. Este es el fenómeno conocido como *ebullición* y la temperatura a la que esto ocurre se le llama temperatura de ebullición. La presión de vapor a la temperatura de ebullición es idéntica a la presión atmosférica del lugar en el que nos encontramos. Si, por ejemplo, estamos al nivel del mar, con una presión atmosférica de 760 mmHg, la presión de vapor del líquido cualquiera que esté en ebullición sería de 760 mmHg.

Por supuesto, para que la presión de vapor sea igual que la presión atmosférica se tiene que dar energía, es decir, tiene que levantarse la temperatura del líquido. La temperatura a la que un líquido iguala su presión de vapor con la presión atmosférica es la temperatura de ebullición. Distintos líquidos tienen distintas temperaturas de ebullición, porque la temperatura que necesitan para que su presión de vapor sea igual a la presión atmosférica es diferente en cada caso.

A partir de las tablas 11.2 y 11.3 de presiones de vapor para el agua y el éter podemos dar el siguiente dato: Supongamos un lugar en el que la presión atmosférica es igual a 400 mmHg (esta es aproximadamente la presión atmosférica sobre el pico del monte Everest), entonces el éter ebullirá en ese lugar a 17.9 ºC y el agua lo hará a 83 ºC.

A la temperatura de ebullición, las partículas del líquido tienen la suficiente energía como para contrarrestar las fuerzas atractivas y sobreponerse a la presión que ejerce la atmósfera sobre la superficie del líquido.

La ebullición siempre requiere de energía para llevarse a cabo. Así, para evaporar un kilogramo de agua líquida, a 100°C y 1 atm de presión, se requiere de 2260 kilojoules. Como la temperatura de ambas fases, la líquida y la gaseosa es la misma, nos preguntamos ¿cuál es el uso de esa energía? La respuesta es que esa energía se emplea exclusivamente para vencer las fuerzas atractivas existentes en el líquido.

La fase sólida

Cuando eliminamos paulatinamente la energía térmica de un líquido, llega un momento en que se congela, es decir, se convierte en un sólido. En ocasiones el sólido muestra una estructura cristalina, con la presencia de enlaces multidireccionales, como ya mencionamos en el capítulo 4.

La diferencia fundamental entre un sólido cristalino y un líquido es que en el primero existe un “orden de largo alcance”. Esto quiere decir que las fuerzas intermoleculares son mucho más intensas en el sólido que en el líquido, al grado de que en el sólido las moléculas tienen poca libertad para moverse. En el líquido se da un “orden de mediano alcance”, pues el número de moléculas de líquido que rodean a cada molécula central es un número prácticamente fijo. Así, el número de coordinación de una molécula (o sea, el número de moléculas primeras vecinas de esa molécula) es prácticamente constante en el líquido. Ello se conoce como orden de mediano alcance porque el número de moléculas segundas y subsecuentes vecinas sí cambia notablemente con el tiempo.

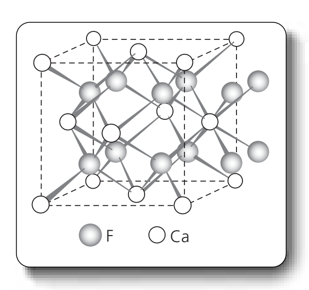


Figura 11.19
Estructura del fluoruro de calcio.

El orden de largo alcance induce que la malla cristalina de los sólidos sea enorme. En los primeros experimentos con rayos X, Max von Laue encontró un patrón geométrico regular en los sólidos que forman cristales (ver la figura 11.19).

Tensión superficial

Las moléculas dentro de un líquido son atraídas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, las moléculas que están en la superficie sólo son atraídas en una dirección, ya que en la otra no hay moléculas de líquido con las cuales interaccionar (ver figura 11.20).

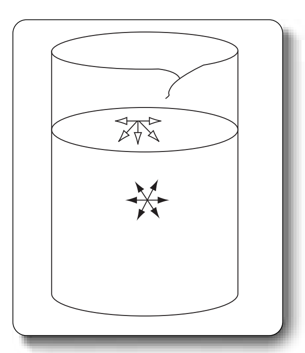


Figura 11.20
La atracción intermolecular que puede sentir una molécula en la superficie es distinta a la que experimenta una molécula en el interior del líquido.

Estas atracciones intermoleculares jalan a las moléculas de la superficie hacia el interior del líquido, y provocan que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Lo mismo ocurre cuando se forma una gota esférica, las moléculas del seno del líquido atraen a las que están en la superficie.

El modelo cinético-molecular también nos ayuda a interpretar la mayor solubilidad de los gases en los líquidos a alta presión. Cuando un gas está en contacto con un líquido, las moléculas del gas entran al líquido a la misma rapidez que salen de él. Esto ocurre porque pronto se establece un equilibrio dinámico, en el que las moléculas gaseosas entran y salen del líquido por igual. Si la presión del gas aumenta, las moléculas del gas chocan contra la superficie del líquido con más frecuencia y como consecuencia, la velocidad de disolución aumenta. Esto genera un nuevo equilibrio dinámico en el que la rapidez a la que entran las moléculas gaseosas en el líquido vuelve a ser igual a la velocidad con la que salen. La diferencia cuando aumenta la presión es que esta rapidez es mayor que a presión baja y se mantienen disueltas un mayor número de moléculas de gas en el líquido.

PROPIEDADES COLIGATIVAS

Las propiedades coligativas las presentan las disoluciones y dependen del número de moléculas de soluto que están disueltas en el disolvente. Hemos dejado para este capítulo este tema, ya que es mucho más conveniente analizarlo ahora que contamos con el modelo cinético-molecular.

En las disoluciones líquidas, la presencia de moléculas o iones de solutos no volátiles altera las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de disolvente. Esto causa cambios en las propiedades del disolvente que precisamente dependen del número de partículas presentes de soluto. Estas propiedades son la disminución de la presión de vapor, el aumento de la temperatura de ebullición, el descenso de la temperatura de congelación y la presión osmótica.

La presión de vapor del disolvente puro es siempre mayor que la presión de vapor de una disolución, porque las moléculas o iones disueltos disminuyen la proporción de moléculas de disolvente que pueden evaporarse.

Como consecuencia directa de la disminución en la presión de vapor, la temperatura de ebullición de la disolución aumenta con respecto a la del disolvente puro.

En cambio, la temperatura de congelación de una disolución es menor que la del disolvente correspondiente.

Mientras mayor sea la concentración de partículas de soluto en una disolución, menor será la presión de vapor, mayor será la temperatura de ebullición, y menor será el punto de congelación. Otra importante propiedad coligativa es la presión osmótica, como veremos más adelante.

Las propiedades coligativas de una disolución son aquellas que dependen de la concentración de las entidades de soluto en la disolución, sin importar el tipo de entidades que están presentes.

Las propiedades coligativas, al ser propiedades que sólo dependen del número de entidades disueltas en la disolución, sirven para calcular la masa molar de los solutos. Pronto veremos algunas aplicaciones en este sentido.

Concentración molal

Para tratar dos de las propiedades coligativas (la disminución en el punto de congelación y el aumento del punto de ebullición) conviene introducir esta unidad de la concentración de las disoluciones.

La **molalidad** es una medida de la concentración que indica la cantidad de sustancia (en moles de soluto) que hay disuelta en 1 kg (1000 g) de disolvente. Esto es,

$$molalidad = \left[\frac{\text{moles de soluto}}{\text{1 kg de disolvente}}\right]$$

La **concentración molal** (que se mide en unidades de moles/kg, m por simplicidad) indica la cantidad de sustancia de soluto que se encuentra presente en un kilogramo de disolvente. Recuerda que *m* significa "moles por kilo", mol/kg.

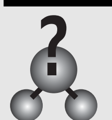
Si C representa la concentración molal, n la cantidad de sustancia de soluto y m_{dis} la masa de disolvente, en kilogramos, tenemos:

$$C = \frac{n}{m_{dis}}$$

Si la concentración es 1 m tenemos 1 mol de soluto en 1 kg de disolvente. De la misma forma, una disolución 0.45 m contiene 0.45 moles de soluto en 1 kg de disolvente. Observa que aquí la concentración se expresa en función de la cantidad de disolvente, no de la cantidad de disolución.

De la ecuación anterior podemos despejar n

$$n = m_{dis}\, C$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Molalidad

Calcula la molalidad de una disolución acuosa que contiene 35 g de NaCl en 250 g de agua.

Dada la definición de molalidad, necesitamos conocer la cantidad de sustancia de soluto que hay en la disolución. Tenemos 35 g de NaCl, cuya masa molar es igual a 58.443 g/mol. Con estos datos calculamos

$$n = \left[\frac{\text{35 g de NaCl}}{\text{58.443 g de NaCl/mol}}\right] = \text{0.599 moles de NaCl}$$

Ahora necesitamos conocer las moles de soluto que hay en 1 kg (1000 g) de disolvente, para lo cual escribimos:

$$C = \frac{\text{0.599 moles de NaCl}}{\text{250 g de } H_2O}\left[\frac{1000\text{ g}H_2O}{1\text{ kg }H_2O}\right] = 2.396\text{ m}$$

TE TOCA A TÍ:
Molalidad

1. Calcula la molalidad de una disolución que contiene 8.5 g de urea [$(NH_2)_2CO$] en 305 g de agua.
2. Calcula los gramos de hidróxido de sodio (NaOH) que se necesitan para preparar 250 g de una disolución 1.26 molal.

Disminución de la presión de vapor

La diferencia entre la presión de vapor del disolvente puro (P_1^0) y la presión de vapor de la disolución (P_1) se conoce como el descenso en la presión de vapor (ΔP)

$$\Delta P = P_1^0 - P_1$$

La disminución en la presión de vapor de una disolución depende de la concentración de soluto en la disolución. Está relación se expresa con la ley de Raoult, que establece que la presión parcial de un disolvente en una disolución (P_1) está dada por el producto de la presión de vapor del disolvente puro (P_1^0) por la fracción molar del disolvente (X_1) en la disolución:

$$P_1 = X_1 P_1^0$$

Si la disolución sólo contiene un soluto, la fracción molar del disolvente es

$$X_1 = 1 - X_2$$

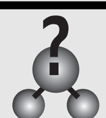
donde X_2 es la fracción molar del soluto. Sustituyendo en la ley de Raoult obtenemos:

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^0$$

$$P_1 = P_1^0 - X_2 P_1^0$$

$$P_1^0 - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^0$$

El descenso en la presión de vapor, ΔP, es directamente proporcional a la concentración de soluto expresada como fracción molar.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Descenso en la presión de vapor

A 25 °C la presión de vapor del agua pura es 3.168 kPa. Se tiene una disolución de urea que contiene 1.8 moles disueltos en 1 kg de agua. Calcula el descenso en la presión de vapor de la disolución.

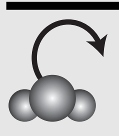
Para conocer el descenso en la presión de vapor se necesita conocer la fracción molar del soluto (X_2) presente en la disolución.

Para calcular la fracción molar necesitamos conocer la cantidad de moles presentes que hay en 1 kg de agua. En 1 kg de agua hay 1000 g/18 g/mol = 55.49 moles. La fracción molar de soluto (X_2) es entonces:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_{H_20}} = \frac{1.8 \text{ moles}}{55.49 \text{ moles}} = 0.033$$

El descenso en la presión de vapor, ΔP, es:

$$\Delta P = X_2 P_1^0 = (0.033)(3.168 \text{ kPa}) = 0.104 \text{ kPa}$$



TE TOCA A TI:
Descenso en la presión de vapor

a) Para el ejemplo anterior, calcula la presión de vapor de la disolución.
b) Calcula la molalidad de una disolución acuosa de urea cuya presión de vapor a 25 °C es igual a 22.98 mmHg. Recuerda que a 25 °C la presión de vapor del agua pura es 3.168 kPa.

Elevación en la temperatura de ebullición

La diferencia entre la temperatura de ebullición normal de una disolución (T_{eb}) y la temperatura de ebullición del disolvente puro (T_{eb}^0) correspondiente se conoce como la elevación de la temperatura de ebullición (ΔT_{eb}).

$$\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^0$$

Experimentalmente se ha determinado que esta cantidad es proporcional a la concentración de soluto (expresada como molalidad).

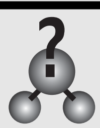
$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m$$

La K_{eb}, o constante ebulloscópica, es una constante de proporcionalidad que depende sólo del tipo de disolvente, no de la naturaleza del soluto. Las unidades de K_{eb} son °C/(mol/kg). Es importante entender que la concentración de soluto se tiene que expresar como molalidad. Recuerda, además, que el soluto tiene que ser no volátil.

En la tabla 11.4 se listan algunos valores de K_{eb} para distintos disolvente comunes.

Tabla 11.4
Constante ebulloscópica del aumento de la temperatura de ebullición (K_{eb}) y constante crioscópica de la disminución de la temperatura de congelación (K_f) para algunos disolventes comunes.

Disolvente	Temperatura de ebullición normal (°C, 101.325 kPa)	K_{eb} °C/(mol/kg)	Temperatura de congelación normal (°C, 101.325 kPa)	K_f °C/(mol/kg)
Agua	100	0.52	0	1.86
Benceno	80.1	2.53	5.5	5.12
Etanol	78.4	1.22	−117.3	1.99
Ácido acético	117.9	2.93	16.6	3.90
Ciclohexano	80.7	2.79	6.6	20.0



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Elevación en la temperatura de ebullición

Calcula la temperatura de ebullición de una disolución acuosa cuya concentración es 1.8 molal, a 101.325 kPa de presión.

Primero calculamos el cambio en la temperatura de ebullición de la disolución, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m$$

K_{eb} para el agua es 0.52 °C/(mol/kg). Al sustituir los valores y efectuar la operación tenemos que

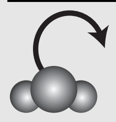
$$\Delta T_{eb} = (0.52\ °C/(mol/kg)\ (1.8\ mol/kg) = 0.936\ °C$$

La temperatura de ebullición del disolvente puro ($T_{eb}{}^0$, agua pura) a 101.325 kPa es 100 °C. Con estos valores calculamos la temperatura de ebullición de la disolución (T_{eb})

$$\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}{}^0$$

$$T_{eb} = \Delta T_{eb} + T_{eb}{}^0 = 100.936\ °C$$

La temperatura de ebullición de la disolución es ligeramente mayor que la del disolvente puro, dado que la concentración de soluto es pequeña.



TE TOCA A TI:
Elevación en la temperatura de ebullición

a) Calcula la temperatura de ebullición de una disolución acuosa cuya concentración es 18.5 m, a 101.325 kPa de presión.

b) Calcula la molalidad de una disolución acuosa cuya temperatura de ebullición es 110 °C a 101.325 kPa de presión.

Descenso en la temperatura de congelación

La diferencia entre la temperatura de congelación del disolvente puro (T_f^0) y la temperatura de congelación de la disolución (T_f) se conoce como el descenso en la temperatura de congelación (ΔT_f).

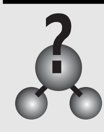
$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$$

Esta cantidad también es proporcional a la concentración de soluto (expresada como molalidad).

$$\Delta T_f = K_f m$$

K_f, llamada constante crioscópica, es una constante de proporcionalidad que depende sólo del tipo de disolvente, no de la naturaleza del soluto. Las unidades de K_f son °C/(mol/kg).

En la tabla 11.4 se listan algunos valores de K_f para distintos disolventes.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Descenso en la temperatura de congelación

El etilenglicol [$(CH_2(OH)CH_2(OH)$] se utiliza en los radiadores automotrices como anticongelante. Calcula la temperatura de congelación de una disolución que contiene 300 g de esta sustancia en 2700 g de agua. La masa molar del etilenglicol es 62.01 g/mol.

Primero se calcula la molalidad de la disolución, con la masa de etilenglicol (et) y la masa del disolvente (2700 g, 2.7 kg)

$$300 \text{ g et} \left[\frac{1 \text{ mol et}}{62.01 \text{ g de et}}\right]\left[\frac{1}{2.700 \text{ kg } H_2O}\right] = 1.79 \left[\frac{\text{moles de et}}{1 \text{ kg de } H_2O}\right]$$

En la tabla 11.4 observamos que el valor de K_f para el agua es 1.86°C/(mol/kg). Con estos valores y la ecuación correspondiente

$$\Delta T_f = K_f m$$

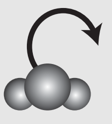
Calculamos ΔT_f

$$\Delta T_f = (1.86°\text{C/(mol/kg)})(1.79 \text{ mol/kg}) = 3.33 \text{ °C}$$

El agua pura se congela a 0°C, es decir, T_f° es 0°C, con lo cual, T_f vale

$$T_f = T_f^\circ - \Delta T_f = 0 - 3.33 = -3.33°\text{C}$$

La disolución de etilenglicol se congelará a –3.33°C.



TE TOCA A TI:
Aumento en la T_{eb} y descenso en la T_f

a) Calcula la temperatura de ebullición de una disolución que contiene 300 g de etilenglicol en 2700 g de agua. La masa molar del etilenglicol es 62.01 g/mol.

b) Calcula la temperatura de ebullición y la temperatura de congelación de una disolución que contiene 450 g de etilenglicol en 3200 g de etanol.

Presión osmótica

Muchos procesos químicos y biológicos dependen de la ósmosis. La ósmosis es el paso selectivo de ciertas moléculas a través de membranas semipermeables. Las moléculas de agua pasan de la disolución diluida a la que está más concentrada (ver figura 11.21).

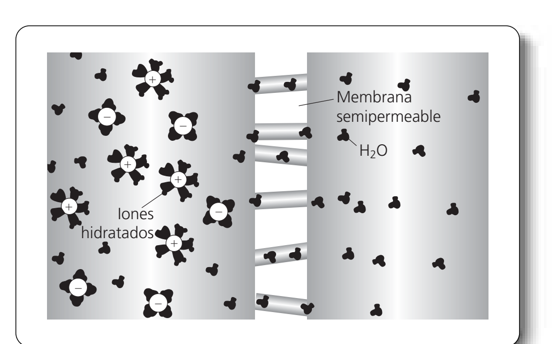


Figura 11.21
Flujo osmótico de un disolvente a través de una membrana semipermeable hacia una disolución. La membrana semipermeable actúa como una malla que no permite el paso del soluto (iones positivos y negativos en la figura) pero sí del disolvente. Al final de cuentas, la disolución disminuye la concentración que tenía del soluto.

Las membranas semipermeables pemiten el paso de moléculas del disolvente como el agua, pero no permiten el paso del soluto. Cuando se tienen dos disoluciones a diferente concentración, separadas por una membrana semipermeable, las moléculas de disolvente pasarán a través de la membrana mientras que las moléculas de soluto no podrán hacerlo. Las moléculas de disolvente irán de la disolución diluida a la que está más concentrada.

La **presión osmótica** (π) es la presión necesaria para detener la ósmosis (ver figura 11.22). Se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\pi = cRT$$

c es la molaridad de la disolución, T es la temperatura absoluta (en K) y R es la constante de los gases (8.314 kPaL/Kmol). La presión osmótica se expresa en kilopascales.

Igual que la elevación en la temperatura de ebullición y el descenso en la temperatura de congelación, la presión osmótica sólo depende de la concentración de la disolución. Si dos disoluciones están a la misma concentración y, por tanto, tienen la misma presión osmó-

tica, se dice que son isotónicas. Cuando dos disoluciones tienen distintas presiones osmóticas, la disolución más concentrada se llama hipertónica y la más diluida hipotónica.

El fenómeno de la ósmosis se conoce y entiende desde hace tiempo, a pesar de que no se puede explicar con claridad porqué las membranas semipermeables permiten el paso de ciertas moléculas mientras que lo impiden para otras. Algunas de estas membranas tienen poros lo suficientemente pequeños como para hacer esta selección. En otros casos parece que la selectividad de la membrana depende de distintos mecanismos, como por ejemplo, la solubilidad de ciertas moléculas en la misma membrana.

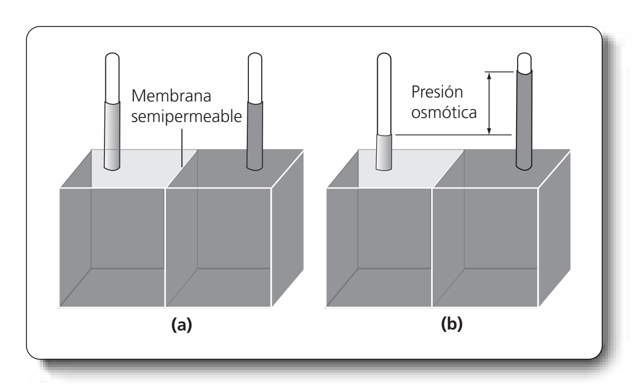


Figura 11.22
a) Los niveles del disolvente puro (a la izquierda) y de la disolución (a la derecha) están iguales al empezar. ***b)*** Durante la ósmosis, el nivel del lado de la disolución crece debido a la transferencia del disolvente desde el lado izquierdo a través de la membrana semipermeable. La presión osmótica es igual a la presión hidrostática ejercida por el fluido en exceso en la columna del lado derecho cuando se alcanza el equilibrio.



CTS Ambiental:

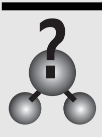
La ósmosis en la naturaleza

En el interior de las células de un organismo se encuentra el citoplasma, que es una disolución acuosa viscosa cuyos solutos (proteínas solubles, azúcares, aminoácidos y iones) producen efectos osmóticos. La importancia de la descripción osmótica de la célula radica en que este mecanismo describe el intercambio de disolvente de la célula con el baño en que se encuentra sumergida.

El efecto osmótico en las células se verifica directamente por el fenómeno llamado "plasmólisis". Esto ocurre cuando una célula viva se introduce en un vaso de agua destilada. A consecuencia de que el líquido celular consta de una disolución acuosa a cuyos solutos se les impide pasar al exterior, producen una tensión de absorción tal, que ocurre un flujo osmótico a través de la membrana celular, por el cual el agua fluye al interior de la célula. Ésta se hincha lentamente hasta llegar el momento en que estalla, dispersando su contenido celular en el agua destilada.

Por el contrario, si la célula viva, en lugar de ser introducida en agua destilada, se introduce en una disolución que posee un valor mayor de presión osmótica a la que tiene el plasma celular, la célula disminuye de tamaño, adquiriendo el aspecto de mórula por el paso del disolvente hacia el exterior de la célula.

La ósmosis es el principal mecanismo por el cual el agua se transporta desde el suelo hasta la última hoja de los árboles. Las hojas pierden agua constantemente mediante la transpiración. Por esto la concentración de solutos en las hojas aumenta. El agua se empuja hacia arriba a través del tronco y las ramas por ósmosis. La presión osmótica que se necesita para detener este proceso depende de la altura del árbol. Por ejemplo, se necesitan de 10 a 15 atmósferas de presión osmótica para detener la ósmosis en un árbol que mide unos cuantos metros de altura. Se han mencionado presiones negativas de hasta 80 atm para plantas del desierto.



¿COMO SE RESUELVE?:
Presión osmótica

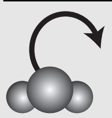
La presión osmótica promedio del agua de mar es 3,039.75 kPa a 25ºC. Calcula la concentración molar de una disolución acuosa que es isotónica con el agua de mar. Para preparar la disolución se disolvieron 73.8 g de soluto. Calcula la masa molar del soluto disuelto.

Como la disolución acuosa es isotónica con el agua de mar, su presión osmótica es la misma. Utilizamos la ecuación correspondiente y encontramos la respuesta.

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{3{,}039.75 \text{ kPa}}{(8.314 \text{ kPaL/Kmol})(298K)} = 1.23 \text{ mol/L} = 1.23\ M$$

Para calcular la masa molar, sabemos la masa y la cantidad de sustancia de soluto. La masa molar es la relación entre ambas, como se indica a continuación:

$$M = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{moles de soluto}} = \frac{73.8 \text{ g}}{1.23 \text{ moles}} = \frac{60 \text{ g}}{\text{mol}}$$



TE TOCA A TI:
Presión osmótica

a) ¿Cuál es la presión osmótica (en kPa) de una disolución de urea 0.998 M a 25ºC?
b) Se prepara un litro de una disolución de hemoglobina disolviendo 35.0 g en suficiente agua. La presión osmótica de la disolución es 1.3 kPa a 25ºC. Calcula la masa molar de la hemoglobina.

Propiedades coligativas de electrolitos

Las propiedades coligativas de los electrolitos son ligeramente diferentes. Esto se debe a que los electrolitos se disocian en disolución, por lo que una entidad de electrolito en disolución puede separase en dos o más entidades. Las propiedades coligativas dependen del número de partículas de soluto presentes y no del tipo de solutos. Por esta razón, para las propiedades coligativas hay que considerar el número de iones en los que se disocia un electrolito.

Cuando las disoluciones están formadas por electrolitos, las ecuaciones para las propiedades coligativas son las siguientes:

$$\Delta T_f = iK_f m$$

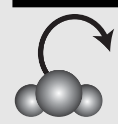
$$\Delta T_{eb} = iK_{eb} m$$

$$\pi = icRT$$

La variable i es el factor de van't Hoff, que se define como:

$$i = \frac{\text{número de partículas después de la disociación}}{\text{número de unidades fórmula}}$$

El factor de van't Hoff es igual a 1 para todos los no electrolitos. Para electrolitos fuertes como el cloruro de sodio (NaCl) o el cloruro de calcio ($CaCl_2$), i es el número de iones en los que se disocia el electrolito. En estos ejemplos, cada unidad de NaCl produce 2 iones, por lo que i será igual a 2. Cada unidad de $CaCl_2$ produce tres iones, por lo que i será igual a 3.



TE TOCA A TI:
Propiedades coligativas de electrolitos

a) Calcula el aumento en la temperatura de ebullición de una disolución 0.02 m de $CaSO_4$ en ácido acético.
b) Calcula el descenso en la temperatura de congelación de una disolución acuosa 0.100 m de $MgCl_2$.
c) Calcula la presión osmótica de una disolución 0.01 M de KCl a 25 ºC.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Modelo cinético-molecular

1. Resume cuáles son las suposiciones fundamentales del modelo cinético-molecular, tanto para gases como para líquidos y sólidos.
2. Explica la ley de las presiones parciales de Dalton en función del modelo cinético-molecular.
3. ¿Qué cuestiones básicas nos indica la ley de distribución de rapideces de Maxwell–Boltzmann?
4. ¿Por qué crees que la trayectoria libre media es inversamente proporcional a la densidad del gas?
5. Calcula la energía cinética media para una molécula de helio a 300 K.
6. Compara la rapidez raíz cuadrática media del He y del UF_6.
7. La temperatura en la estratosfera es de –25 °C. Calcula la rapidez raíz cuadrática media para el O_2 y el N_2 a esta temperatura.
8. Calcula la rapidez más probable para las moléculas de N_2 a una temperatura de 298 K.
9. La rapidez a la cual efunde el argón por un minúsculo agujero es de 3.55 mL/min. ¿A qué rapidez efundiría el hidrógeno por el mismo agujero y bajo condiciones similares?
10. Un globo lleno de helio se desinfla antes que otro lleno de aire. Explica por qué.
11. Un gas inflamable hecho solamente de carbono e hidrógeno se encuentra en efusión a través de un poro durante 1.5 minutos. Bajo las mismas condiciones de temperatura y presión le toma un tiempo de 4.73 minutos efundir a una muestra de gas Br_2. Calcula la masa molar del gas inflamable y sugiere qué gas es.

Gases reales

12. Una cantidad de 3.5 moles de NH_3 ocupa un volumen de 5.2 L a 57 °C. Calcula la presión del gas (en atm) utilizando **a)** la ecuación del gas ideal y **b)** la ecuación de van der Waals.
13. Utiliza los datos de la tabla 11.1 y calcula la presión que ejercen 4.5 moles de xenón (Xe) confinados en un volumen de 3.7 L a 393 K. Compara este resultado con el que se obtiene a través de la ecuación del gas ideal.
14. A partir de los siguientes datos, reunidos a 0 °C, comenta si el CO_2 se comporta como un gas ideal.

P (atm)	0.0500	0.100	0.151	0.202	0.252
V (L)	448.2	223.8	148.8	110.8	89.0

15. 5 moles de gas en un recipiente de 0.75 L ejercen una presión de 130 atm a 27 °C. ¿Es éste un gas ideal?

Líquidos

16. Da una explicación a nivel molecular para el hecho de que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura.
17. Grafica los datos de las tablas 11.2 y 11.3 para darte cuenta qué tanto más presión de vapor tiene el éter etílico que el agua a temperaturas como 10 °C, 20 °C o 30 °C.
18. La tensión superficial de un líquido disminuye al incrementarse la temperatura. Intenta dar una explicación a este hecho en función de la magnitud de las interacciones intermoleculares.

Propiedades coligativas

19. Calcula la presión de vapor de una disolución que contiene 2.5 moles de urea disueltos en 1.5 kg de agua.

20. Calcula la molalidad de una disolución acuosa de glucosa cuya presión de vapor a 20 °C es igual a 17.01 mmHg. A 20 °C la presión de vapor del agua pura es 17.25 mmHg.

21. Calcula la temperatura de congelación y la temperatura de ebullición de una disolución que contiene 25 g de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) en 75 g de agua.

22. Calcula el descenso en la temperatura de congelación de una disolución acuosa que contiene 4.5 g de etanol (C_2H_6O) en 100 g de agua.

23. Calcula el aumento en la temperatura de ebullición de una disolución que contiene 300 g de tolueno disueltos en 700 g de benceno.

24. Calcula la temperatura de congelación y la temperatura de ebullición de una disolución 3.5 m de tolueno en benceno.

25. Consulta en un libro como el de Luis Felipe del Castillo, citado en la bibliografía, en qué consiste el fenómeno de la ósmosis inversa que sirve, por ejemplo, para desalinizar el agua de mar.

26. Una disolución acuosa de etilenglicol tiene una temperatura de congelación de –1.1 °C. Calcula la molalidad de la disolución.

27. Se prepara una disolución acuosa de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) disolviendo 450 g de soluto en 570 g de agua. ¿Cuál es el valor de la presión de vapor de la disolución a 30 °C, si la presión de vapor del agua pura a esa temperatura es de 31.8 mmHg?

28. ¿Cuántos gramos de sacarosa se tienen que agregar a 500 g de agua para dar una disolución cuya presión de vapor sea 2.00 mmHg menor que la del agua pura a 30 °C? (La presión de vapor del agua pura a esa temperatura es 31.8 mmHg).

29. La presión de vapor del benceno es 100 mmHg a 26.1 °C. Calcula la presión de vapor de una disolución que contiene 0.5 moles de un soluto disueltos en 98.5 g de benceno.

30. ¿Cuántos gramos de urea (N_2H_4CO) se le tienen que agregar a 550 g de agua para dar una disolución con una presión de vapor 3.7 mmHg menor que la del agua pura a 20 °C? (La presión de vapor del agua pura a 20 °C es 17.5 mmHg).

31. ¿Cuántos litros de etilenglicol tienes que ponerle a un radiador de 6 L de capacidad si la temperatura más fría a la que se llega en tu ciudad es de 5 °C bajo cero? Calcula la temperatura de ebullición de esta disolución. La densidad del etilenglicol es 1.11 g/mL

32. ¿Qué punto de ebullición tiene una disolución que contiene 0.200 mol de un soluto no electrolito, no volátil, en 100 g de benceno? El punto de ebullición normal del benceno es 80.10 °C y K_{eb}=2.53°C/(mol/kg).

33. ¿Qué punto de ebullición tiene una disolución formada por 15.0 g de urea, $(NH_2)_2CO$, en 0.500 kg de agua?

34. Explica cómo se puede utilizar la presión osmótica y el descenso en la temperatura de congelación para determinar la masa molar de un compuesto.

35. Las feromonas son sustancias que secretan los insectos hembras para atraer a los machos. Una disolución de una feromona en benceno se congela a 3.37 °C. Calcula la molalidad de la disolución.

36. Una disolución de 2.5 g de un compuesto disuelto en 25 g de benceno tiene una temperatura de congelación igual a −4.3 °C. Calcula la masa molar del compuesto.

37. Calcula la presión osmótica (en kPa) de una disolución acuosa 1.5 M de urea a 20 °C.

38. ¿Qué tiene punto de congelación más bajo?:

a) una disolución 1.0 m de NaCl,

b) una disolución 1.0 m de $CaCl_2$

c) una disolución 1.0 m de etanol. Explica tu respuesta.

39. Una disolución de 0.53 g de un compuesto disueltos en 250 mL de un disolvente orgánico tienen una presión osmótica de 8.60 mmHg a 25 °C. Calcula la presión osmótica en kPa y determina la masa molar del compuesto.

40. El antraceno es un hidrocarburo que se obtiene de la hulla y tiene la fórmula empírica C_7H_5. Para encontrar su fórmula molecular, disuelves 0.500 g de antraceno en 30.0 g de benceno. El punto de ebullición de la disolución es de 80.26 °C, 0.16 °C por encima de la temperatura normal de ebullición del benceno, y la K_{eb} del benceno es 2.53°C/molal. Determina la masa molar y busca la fórmula molecular del antraceno.

41. ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene la mayor temperatura de ebullición y la mayor temperatura de congelación? Explica tu respuesta. Ordena las disoluciones en orden creciente de la temperatura de congelación y en orden decreciente de la temperatura de ebullición.
a) 0.4 m de $CaCl_2$;
b) 0.2 m de $MgCl_2$;
c) 0.4 m de NaCl;
d) 0.01 m de KCl;
e) 0.8 m de urea.

42. Ordena las siguientes disoluciones acuosas en orden creciente de la temperatura de congelación: 0.2 m de HCl, 0.2 m de NaCl, 0.2 m de fructosa, 0.2 m de ácido acético. Explica tu respuesta.

43. El NaCl y el $CaCl_2$ se utilizan para derretir el hielo en las carreteras de los países con temperaturas bajo cero durante el invierno. Explica cuál de los dos compuestos crees que es mejor para este propósito y por qué estas dos sustancias son mejores para derretir el hielo que la urea y la glucosa.

44. La presión osmótica de una disolución de NaCl en agua, cuya concentración es 0.85 de porciento en masa, es igual a la presión osmótica de la disolución que contienen las células de la sangre. Cacula la presión osmótica de las células de la sangre a la temperatura normal del cuerpo (37 °C). La densidad de la disolución salina es 1.005 g/mL.

45. Cacula la presión osmótica de una disolución 0.05 M de $CaCl_2$ a 35 °C.

46. Supón que eres un químico forense y tienes que determinar si una muestra de polvo blanco es cocaina o talco. Explica cómo se pueden utilizar las propiedades coligativas para este propósito. (Datos. La cocaína se disuelve en benceno. Su fórmula química es $C_{17}H_{21}NO_4$)

47. Un químico analiza una muestra de un polvo blanco para determinar si es cocaína. Disuelve 0.5 g de la sustancia en 8 g de benceno y mide la temperatura de congelación. La disolución se congela a 3.9 °C. Con base en estos datos contesta, ¿es cocaína?

48. Investiga el proceso de ósmosis inversa y explica cómo se utiliza este proceso para desalinizar el agua.

49. La presión osmótica de 0.25 g de una proteína disuelta en agua es 0.25 atm a 25 °C. Calcula la masa molar de la proteína.

50. Una disolución acuosa de glucosa tiene una presión osmótica de 30 mmHg a 25 °C. Calcula los gramos de glucosa que hay en 250 mL de la disolución.

51. Los animales de sangre fría y los peces tienen sangre isotónica con el agua de mar. Si el agua de mar se congela a –2.3 °C, ¿qué presión osmótica tiene la sangre de estos animales a 20 °C? (*Nota:* Supón que la densidad es la del agua pura).

BIBLIOGRAFÍA

Bunge, M., *Teoría y realidad*, Ediciones Ariel, Barcelona, 1972.

Castelan, G., *Fisicoquímica*, Addison Wesley Iberoamericana, México, 1987.

Chang, R., *Química*, McGraw Hill Interamericana, México, 2001.

Del Castillo, Luis Felipe, *El fenómeno mágico de la ósmosis*, Colección "La ciencia para todos", N° 16, Fondo de Cultura Económica–SEP–CONACYT, México, 1986.

García Colín, L., *Y sin embargo se mueven… teoría cinética de la materia*, Colección "La ciencia para todos", N° 36, Fondo de Cultura Económica–SEP–CONACYT, México, 1987.

Lindley, D., *Boltzmann's atom. The Great Debate that Launched a Revolution in Physics*, The Free Press, Nueva York, 2001.

Mahon, B., *The Man Who Changed Everything. The Life of James Clerk Maxwell*, Wiley, Chichester, U.K., 2003.

Moore, J.W., Stanistski, C.L., Kotz, J.C., Joesten, M.D. y Wood, J.L., *El mundo de la química. Conceptos y aplicaciones*, Pearson Educación, México, 2000.

CAPÍTULO 12



Núcleo, electrones y configuración electrónica

TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: **Teoría y realidad, ¿átomos otra vez?**

Y se dice que se descubrió la estructura del átomo, y se piensa que el átomo contiene protones, neutrones y electrones. Pero, ¿acaso no es esto un modelo? ¿Es cierto que los átomos existen y que son en su mayor parte espacio vacío, o es el modelo de la estructura de la materia el que establece que esto es así?

Mario Bunge[1] nos dice: La naturaleza existe sin ayuda de teorías científicas. No obstante, el hombre moderno no puede prescindir de las teorías científicas para avanzar, sea en el conocer, sea en el hacer.

Si la naturaleza existe sin ayuda de teorías científicas, ¿será cierto que los átomos existen? ¿cómo sabemos de su existencia? ¿no son acaso el producto de una teoría científica, una grandiosa creación del intelecto humano útil para aclarar el comportamiento de la naturaleza?

Para "ver" a los átomos se necesitan instrumentos, no se les puede ver a simple vista porque son pequeñísimos. Con esos instrumentos, a los átomos se les han tomado fotografías. Sin embargo, para poder interpretar esas fotografías se necesita tener en mente la idea de los átomos. Por ejemplo, observa las fotografías de la figura 12.1. Los de la foto de la izquierda somos los autores de este libro. No necesitas ninguna idea previa para saber que somos personas.

En la foto de la derecha te presentamos a los átomos. Si no te decimos que son átomos ¿podrías saberlo? ¿qué no podrían ser sólo un cojincito? Entonces, ¿en qué quedamos? ¿Existen o no existen los átomos en la naturaleza? ¿Los átomos son una impresionante teoría que explica una inmensa cantidad de experimentos, o son una simple realidad de la naturaleza?

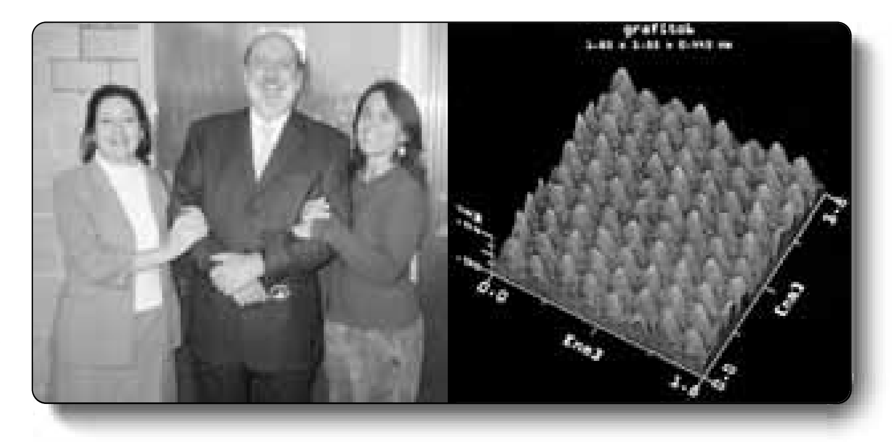


Figura 12.1
¡Mucho gusto! Somos los autores del libro. En la siguiente fotografía te presentamos a los átomos. Esta foto fue tomada por el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

EL NÚCLEO ATÓMICO

Muchos científicos, con una serie progresiva de grandes ideas, experimentos y teorías, dieron como resultado el descubrimiento o la invención de la estructura del átomo (ver capítulo 3).

Ya tenemos el átomo, ahora queremos trabajar con él. Empecemos por recordar lo que debes recordar. En el capítulo 3, recapitulando, dijimos que para continuar con el estudio de la química en este libro, era necesario tener perfectamente claro lo siguiente:

[1] Ver al final del capítulo 11 la referencia completa de su libro.

- Los átomos no son esferas duras e indivisibles como supuso Dalton;
- Cada átomo consiste de un núcleo cargado positivamente, que concentra la mayor parte de la masa en un espacio sumamente reducido y que está rodeado por electrones cargados negativamente;
- Un átomo es neutro debido a que el total de sus cargas negativas balancean exactamente a las positivas que existen en su núcleo;
- El núcleo contiene protones y neutrones, llamados también genéricamente nucleones, que son partículas con masa semejante. Los protones tienen carga positiva, mientras que los neutrones son partículas neutras;
- El número de protones se llama número atómico y le da la identidad al átomo de un elemento;
- El número de masa se define como el número total de protones y neutrones que hay en un núcleo. Es decir, el número de masa coincide con el número de nucleones;
- Se conoce como núclido a cada núcleo con un número dado de protones y neutrones;
- Cada átomo puede tener varios isótopos, estables o no. Los isótopos son átomos del mismo elemento (tienen el mismo número de protones y de electrones), con distinto número de neutrones. Esto quiere decir que tienen el mismo número atómico pero distinto número de masa;
- La tabla periódica, como la conocemos hoy, acomoda a los elementos en grupos o familias (arreglados verticalmente) y períodos (arreglados horizontalmente). Los elementos en la tabla están acomodados en orden creciente de su número atómico. Las propiedades físicas y químicas varían periódicamente a lo largo de la tabla.

¿Qué tiene que ver todo esto que estudiamos anteriormente con la energía nuclear, el decaimiento radiactivo, la radiactividad, los isótopos (radiactivos o no), el fechado de objetos antiguos y las bombas atómicas? Núcleos y electrones son las dos partes fundamentales del átomo. Cada una tiene su propia teoría, por lo cual las estudiaremos por separado. Empecemos por el pesado, es decir, el núcleo, ¿qué más podemos decir de él?

Masas isotópicas, abundancia relativa y peso atómico

Los isótopos existen porque existen los núcleos. Nada tiene que ver un isótopo con los electrones. Los isótopos tiene el mismo número atómico, pero diferente número de masa, o lo que es lo mismo, tienen el mismo número de protones pero diferente cantidad de neutrones. Cada isótopo es un núclido distinto. Las masas atómicas y porcentajes de abundancia de los núclidos más ligeros se presentan en la tabla 12.1.

Tabla 12.1
Masas atómicas (en uma) del neutrón, el protón, el electrón y porcentajes de abundancia de los isótopos estables del hidrógeno al neón.

Núclido	**Símbolo**	**Masa atómica (uma)**	**% de abundancia**
Neutrón	${}^{1}_{0}n$	1.00867	
Protón	${}^{1}_{1}p$	1.00728	
Electrón	${}^{0}_{-1}e$	0.000549	
Hidrógeno-1	${}^{1}_{1}H$	1.007825	99.985
Hidrógeno-2	${}^{2}_{1}H$	2.0140	0.015
Helio-3	${}^{3}_{2}He$	3.01605	0.00013
Helio-4	${}^{4}_{2}He$	4.0026	100
Litio-6	${}^{6}_{3}Li$	6.01512	7.42

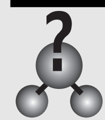
Tabla 12.1 *(Continuación)*

Núclido	Símbolo	Masa atómica (uma)	% de abundancia
Litio-7	$^{7}_{3}Li$	7.01600	92.58
Berilio-9	$^{9}_{4}Be$	9.01218	100
Boro-10	$^{10}_{5}B$	10.0129	19.78
Boro-11	$^{11}_{5}B$	11.0931	80.22
Carbono-12	$^{12}_{6}C$	12.0000	98.89
Carbono-13	$^{13}_{6}C$	13.00335	1.11
Nitrógeno-14	$^{14}_{7}N$	14.00307	99.63
Nitrógeno-15	$^{15}_{7}N$	15.00011	0.37
Oxígeno-16	$^{16}_{8}O$	15.99491	99.759
Oxígeno-17	$^{17}_{8}O$	16.99914	0.037
Oxígeno-18	$^{18}_{8}O$	17.99916	0.204
Flúor-19	$^{19}_{9}F$	18.99840	100
Neón-20	$^{20}_{10}Ne$	19.99244	90.92
Neón-21	$^{21}_{10}Ne$	20.99395	0.26
Neón-22	$^{22}_{10}Ne$	21.99138	8.82

El peso atómico o masa atómica promedio ponderada de un elemento se obtiene como el promedio ponderado de las masas atómicas de sus isótopos. Así, el peso atómico considera el porcentaje de abundancia y la masa atómica de cada uno de los isótopos estables. Todas las masas atómicas son relativas a la masa del carbono-12. La masa atómica del carbono-12 es 12.0000 uma. Antes de seguir, definamos de una vez el significado de la unidad de masa atómica (uma). Una uma es la doceava parte de la masa del átomo de carbono-12, que te recordamos es la base de la escala de pesos atómicos. En kilogramos, una uma vale

$$1 \text{ uma} = 1.66056 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Para recordar cómo se calculan las masas atómicas promedio ponderadas (conocidas también como pesos atómicos), puedes revisar el capítulo 5, o bien estudiar el ejemplo de la siguiente sección: ¿CÓMO SE RESUELVE?



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Pesos atómicos

Para el carbono existen naturalmente dos isótopos estables, el carbono12 y el carbono 13. Toma los datos de sus masas atómicas isotópicas y sus abundancias relativas de la tabla 12.1 y calcula el peso atómico del carbono.

Para obtener la masa atómica promedio ponderada, o peso atómico, se multiplica la masa de cada isótopo por el porcentaje de abundancia, escrito como tanto por uno. Después se suman los resultados para cada isótopo, de la siguiente forma:

$$(13.0034 \text{ uma})(0.0111) + (12.0000 \text{ uma})(0.9889) = 12.0111 \text{ uma}$$

Así, la masa atómica ponderada del carbono es 12.0111 uma, la misma que aparece en la tabla periódica.

La estabilidad de los núclidos depende parcialmente de la relación entre el número de neutrones y protones en el núcleo. Con excepción del hidrógeno-1, todos los núcleos contienen protones y neutrones. Algunos núcleos son inestables, y para ganar estabilidad emiten partículas o algún tipo de radiación electromagnética espontáneamente. A este fenómeno se le llama radiactividad.

Otro tipo de reacciones que pueden llevarse a cabo con los núcleos resultan de bombardear un núcleo con otro núcleo, o con neutrones, o con protones. Al hacerlo se forman

otros núcleos. Esto se conoce como la transmutación nuclear. En algunos casos, elementos pesados se sintetizan a partir de elementos ligeros a través de la transmutación nuclear.

Las reacciones nucleares difieren de las reacciones químicas, como se observa con el resumen de la tabla 12.2

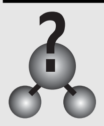
> El decaimiento radiactivo y la transmutación nuclear son reacciones nucleares. En el decaimiento se emite radiación para ganar estabilidad. En la transmutación nuclear se bombardean núcleos con otros núcleos, o con neutrones o con protones, para formar otros núcleos.

Las reacciones nucleares también tienen que balancearse, de acuerdo a las siguientes reglas:

Tabla 12.2
Comparación de reacciones químicas con reacciones nucleares

Reacciones químicas	Reacciones nucleares
Los átomos se acomodan al formarse y romperse enlaces químicos.	Los elementos (o isótopos de un mismo elemento) se convierten en otros elementos.
Sólo participan los electrones en la formación y el rompimiento de enlaces.	Participan protones, neutrones, electrones y otras partículas elementales.
Se acompañan por la absorción o la emisión de pequeñas cantidades de energía.	Se acompañan por la absorción o la emisión de grandes cantidades de energía.
La temperatura, la presión, la concentración de los reactivos y productos, y la catálisis afectan la reacción.	La temperatura, la presión, la concentración de los reactivos y productos, y la catálisis normalmente no afectan la reacción.

a) El número total de nucleones (protones más neutrones) en los productos y en los reactivos tiene que ser el mismo (conservación del número de masa).
b) El número total de protones en los productos y en los reactivos tiene que ser igual (conservación del número atómico).



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Reacciones nucleares

Aplica las dos reglas anteriores para conocer a qué núclido producto debe corresponder el símbolo ¿? en las siguientes dos reacciones:

$$^{1}_{1}H + ^{35}_{17}Cl \rightarrow ^{4}_{2}He + ¿?$$

$$^{1}_{0}n + ^{60}_{28}Ni \rightarrow ^{1}_{1}H + ¿?$$

Para la primera reacción, llamemos $^{A}_{Z}X$ al núclido desconocido.

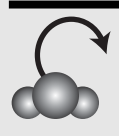
El número de protones en el lado izquierdo es 1 + 17 = 18 y debe ser el mismo que el número de protones del lado derecho, por lo cual planteamos la ecuación: 18 = 2 + Z, de donde Z = 16, se trata por tanto de un núclido de azufre.

La suma de los números de masa del lado izquierdo es 1 + 35 = 36. Igualamos con los del lado derecho en la siguiente ecuación: 36 = 4 + A. De donde A = 32. El núclido desconocido es, entonces, $^{32}_{16}S$.

Procediendo de la misma manera para la segunda reacción, para la cual $^{A'}_{Z'}$ Y llamaremos al núclido desconocido.

De igualar los números de protones en ambos lados arribamos a la ecuación: $0 + 28 = 1 + Z'$, de donde, $Z' = 27$, se trata de un núclido de cobalto.

Igualamos ahora los números de masa, con lo cual llegamos a la ecuación: $1 + 60 = 1 + A'$. De donde $A' = 60$. El núclido desconocido de la segunda reacción es, por tanto, $^{60}_{27}Co$.



TE TOCA A TI:
Reacciones nucleares

A qué núclido producto debe corresponder el símbolo ¿? en la siguiente reacción:

$$^{238}_{92}U + ^{12}_{6}C \rightarrow ¿? + 4^{1}_{0}n$$

Una de las características más importantes que distinguen a las reacciones nucleares de las reacciones químicas es la emisión o adsorción de grandes cantidades de energía. Las reacciones nucleares siempre llevan involucradas grandes cantidades de energía, debido a lo que conocemos como el defecto de masa y la energía de amarre.

Energía de amarre y defecto de masa

La cantidad de energía que se desprende en las reacciones nucleares es enorme. La primera y terrible prueba pública de ello fue la explosión atómica sobre Hiroshima en agosto de 1945.

La energía nuclear se obtiene cuando parte de la masa se transforma en energía. Esto se basa en la ecuación propuesta por Einstein en 1905, donde la masa (m) y la energía (E) están relacionadas a través de la velocidad de la luz en el vacío (c), elevada al cuadrado.

$$E = mc^2$$

En las reacciones nucleares la masa se convierte en energía cuando se forman los núcleos, porque en la formación de un núcleo siempre se presenta una pérdida de masa. La suma de los neutrones y los protones que forman un núcleo dado, siempre da como resultado una masa mayor a la de ese núcleo.

protones + neutrones → núcleo

masa mayor → masa menor

Veamos por ejemplo la formación del núcleo más sencillo. El núcleo más pequeño que podemos formar es el deuterón, con un protón y un neutrón.

La masa del deuterón es igual a 2.01345 uma. Para formar un deuterón tomamos un protón y un neutrón, y sumamos sus masas (ver figura 12.2)

$$m_p + m_n = 1.00728 \text{ uma} + 1.00867 \text{ uma} = 2.01595 \text{ uma}$$

Si se compara esta masa con la del deuterón, se observa que no son iguales.

protón + neutrón → deuterón

2.01595 uma 2.01345 uma

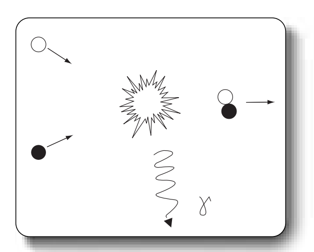


Figura 12.2
En la colisión de un protón y un neutrón se forma un deuterón. La masa que aparentemente se pierde se convierte en energía. Esa energía es transportada por un rayo gamma.

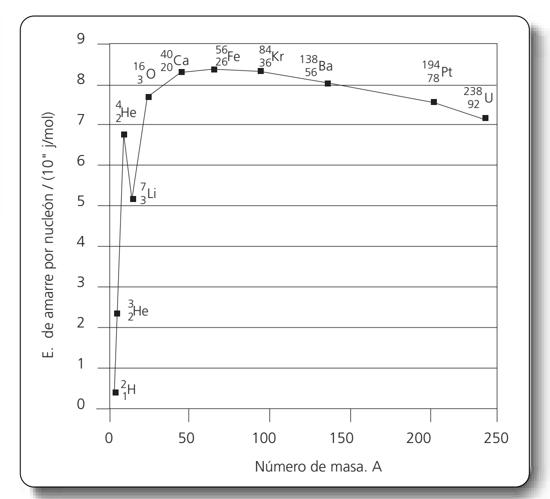


Figura 12.3
Energía de amarre por nucleón.

A la diferencia se le conoce como el **defecto de masa**. El defecto de masa en la formación de un deuterón es

$$\Delta m = 2.01595 - 2.01345 = 0.0025 \text{ uma}$$

La masa se "pierde" porque se convierte en energía. La energía correspondiente al defecto de masa es lo que se conoce como **energía de amarre**.

> El **defecto de masa** es la diferencia en la masa que se obtiene cuando se forma un núcleo a partir de protones y neutrones. La masa aparentemente se pierde, porque se convierte en energía. A esta energía se le conoce como **energía de amarre.** La energía de amarre corresponde al defecto de masa.

Para calcular cuánta energía se forma por la "desaparición" de esa cantidad de masa, es decir, para calcular la energía de amarre, se utiliza la ecuación de Einstein. En esa ecuación, la masa se utiliza en kg.

$$E = (0.0025 \text{ uma})\left[\frac{1.660x10^{-27} \text{ kg}}{1 \text{ uma}}\right]\left(2.9979x10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^{2} = 3.73x10^{-13} \text{ J}$$

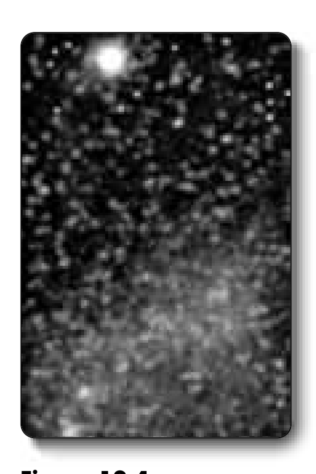


Figura 12.4
En las estrellas como el Sol, la fuente de energía es precisamente la energía de amarre del ^{4}He. El ^{4}He se forma cuando se funden los núcleos de hidrógeno.

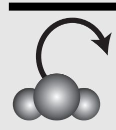
Esta energía corresponde a la formación de un deuterón. Si ahora calculamos la energía que se obtiene cuando se forma un mol de deuterones tenemos que multiplicar por el número de Avogadro. Por mol de deuterones formados se obtienen 224 mil millones de joules. Con esta cantidad de energía se pueden hervir casi 100 toneladas de agua.

En las reacciones químicas se unen y rompen enlaces. En las reacciones nucleares se unen y rompen núcleos, lo que implica un intercambio energético cientos de miles de veces mayor.

En la figura 12.3 se muestran las energías de amarre para diversos núcleos, divididas por el número de nucleones. Es decir, se hace la gráfica de la energía promedio desprendida por nucleón en la formación de ese núcleo a partir de protones y neutrones.

El deuterio es el que tiene la energía de amarre más pequeña, lo que significa que el defecto de masa por nucleón es menor. El ^{4}He tiene mayor energía de amarre que el ^{3}He, lo que muestra que el isótopo ^{4}He libera más energía por nucleón en su formación que el ^{3}He. Por esta razón, el ^{4}He es más estable que el ^{3}He.

De la gráfica, el ^{56}Fe es el que tiene mayor energía de amarre por nucleón. Los otros que aparecen en la gráfica están menos amarrados que el ^{56}Fe, lo que significa que no se puede formar un núclido a partir del ^{56}Fe liberando energía.



TE TOCA A TI:
Defecto de masa y energía de amarre

1) Utiliza los valores de energía de amarre de la figura 12.3 para calcular el defecto de masa en la formación del calcio-40 y del bario-138.

2) Calcula el defecto de masa en la formación de una partícula alfa, o sea, un núcleo de helio–4. Para ello toma la masa del isótopo de la tabla 12.1 y réstale la masa de dos protones y dos neutrones. Calcula la energía de amarre por nucleón para el helio–4 y compara tu resultado con el de la figura 12.3.

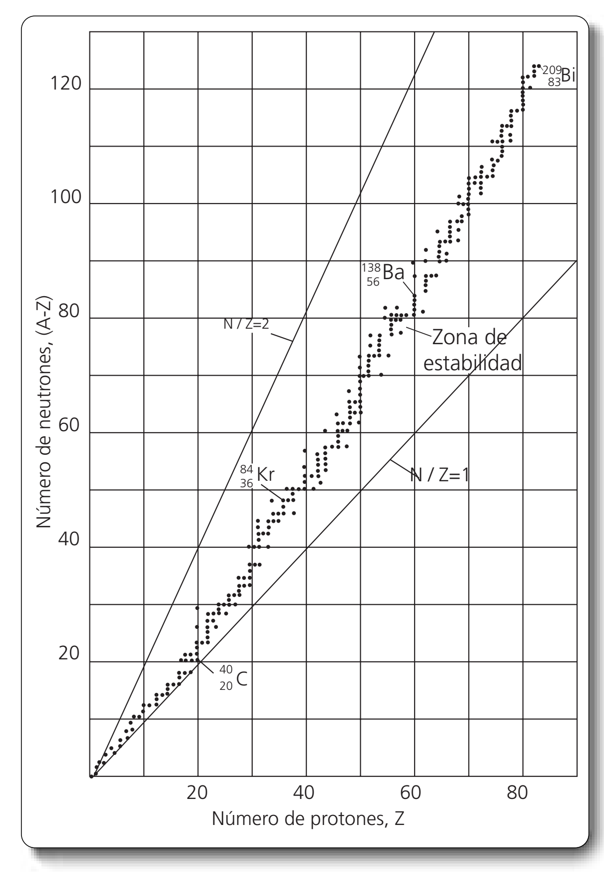


Figura 12.5
Esta gráfica indica la relación entre el número de protones y el número de neutrones en distintos núcleos estables.

Tipos de decaimiento

Hay pocos isótopos estables. De aproximadamente 1500 núclidos diferentes sólo 264 son estables, lo que quiere decir que no emiten radiación espontáneamente. Decíamos que la estabilidad de los núclidos depende parcialmente de la relación entre el número de neutrones y protones que hay en el núcleo. En la figura 12.5 se observa una gráfica que compara el número de neutrones (en el eje *y*) con el número de protones (en el eje *x*) presentes en el núcleo de diferentes isótopos. Se puede observar que en los átomos ligeros estables, el número de protones es aproximadamente igual al de neutrones. Sin embargo, conforme aumenta la cantidad de protones se incrementa el número de neutrones que se requieren para mantener la estabilidad del núcleo. Dada la naturaleza del núcleo, al crecer Z la repulsión entre protones aumenta, por lo que crece la proporción de neutrones necesarios para que el núcleo no se desintegre.

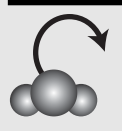
Adicionalmente, un número par de protones, neutrones o ambos induce estabilidad en los núcleos, como se observa en la tabla 12.3.

Tabla 12.3
Número de núcleos estables en función de su número de protones y neutrones.

Protones	Neutrones	Número de núcleos estables
Impar	Impar	4
Impar	Par	50
Par	Impar	53
Par	Par	157

La mayor estabilidad se presenta para los núcleos con 2, 8, 20, 28, 50, 82 y 126 protones o neutrones. La existencia de estos números mágicos de nucleones se ha utilizado para evaluar diversos modelos de estructura nuclear.

Los puntos negros en la gráfica de la figura 12.5 indican núcleos que son estables. También se observan núcleos de muchos elementos pesados que son inestables porque tienen una alta proporción de protones o neutrones. Para buscar estabilidad, los núcleos se transforman en otros núcleos mediante el desprendimiento de diversas partículas, lo que significa que esos isótopos emiten radiación.



TE TOCA A TI:
Emisiones radiactivas

Para recordar los tipos de emisiones radiactivas que existen, revisa el capítulo 3 y contesta las siguientes preguntas:

1. ¿Qué significa que un núcleo sea radiactivo?
2. ¿Por qué la emisión de una partícula alfa decrece el número atómico en dos unidades y decrece el número de masa en cuatro unidades?
3. ¿Por qué la emisión de una partícula beta decrece el número atómico en una unidad, y deja el número de masa igual?

Sigue el ejemplo para completar la tabla.

		Consecuencias de añadir la partícula al átomo		Consecuencias de remover la partícula al átomo	
Símbolo	**Nombre de la partícula**	**Número atómico (Z)**	**Número de masa (A)**	**Número atómico (Z)**	**Número de masa (A)**
n	Neutrón	no cambia	aumenta	no cambia	disminuye
	Protón				
	Beta				
	Alfa				
	Gamma				

Decaimiento alfa

Un núcleo inestable puede perder dos protones y dos neutrones en forma de una partícula alfa. Esto es el decaimiento alfa, en el que el nuevo núcleo tendrá cuatro nucleones menos. El polonio, descubierto por los Curie, es un ejemplo de un decaimiento alfa, como se observa a continuación.

$$^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

En esta ecuación, la suma en reactivos y productos del número de protones y de los números de masa permanece constante (210 = 206+4 y 84 = 82+2), por lo que la ecuación está balanceada de acuerdo a lo visto en la sección de reacciones nucleares. Se cumple con la conservación del número de masa y del número de protones.

Decaimiento beta

Un neutrón puede transformarse en protón mediante la emisión de un electrón, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\text{e} + \text{energía}$$

El electrón emitido abandona el núcleo a altísima velocidad. En este proceso, el número de masa no cambia, pero el núcleo producto tiene un protón de más y un neutrón de menos (el que se transformó en protón y emitió un electrón) que el inicial. Un ejemplo es el del cesio-137, en el que hemos colocado una beta en lugar de la e del electrón,

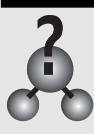
$$^{137}_{55}\text{Ce} \rightarrow {}^{137}_{56}\text{B}\alpha + {}^{0}_{-1}\beta$$

El número de masa (137) es el mismo. Nuevamente la ecuación está balanceada. Se conservan el número de masa y el número atómico.

Decaimiento gamma

La radiación gamma se emite debido a cambios de energía dentro del núcleo. Su emisión no provoca variación ni en el número de masa ni en el de protones. Simplemente se trata de un núcleo excitado que pierde energía de esta forma, y la reacción nuclear se observa como sigue:

$$^{125}_{52}\text{Te} \rightarrow {}^{125}_{52}\text{Te} + \gamma$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

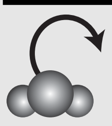
Tipos de decaimiento

Conociendo el número atómico y el número de masa de todas las especies pero desconociendo el de alguna, se puede reconocer fácilmente la especie desconocida al aplicar las reglas de balanceo. Identifica la especie desconocida en la siguiente ecuación nuclear:

$$^{210}_{82}\text{Pb} \rightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + \text{X}$$

En este caso el número de masa es el mismo, pero el número atómico del producto es uno más que el del reactivo. La única forma en que esto puede pasar es por la transformación de un neutrón del núcleo de plomo en un protón y un electrón, lo que significa la emisión de una partícula beta. La ecuación balanceada queda como

$$^{210}_{82}\text{Pb} \rightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^{0}_{-1}\beta$$



TE TOCA A TI:

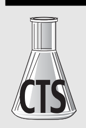
Tipos de decaimiento

Balancea las siguientes reacciones nucleares e identifica a la especie desconocida

a) $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + \text{X}$

b) $^{234}_{91}\text{Pa} \rightarrow \text{X} + {}^{0}_{-1}\beta$

c) $^{210}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + \text{X} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + \text{Y}$



CTS Salud:

Isótopos en medicina y en la vida

Los isótopos radiactivos se utilizan en medicina para hacer diagnósticos. El sodio-24 (un emisor de partículas β) se inyecta en la sangre para detectar posibles obstrucciones en el sistema circulatorio. El yodo-131 (un emisor de partículas β) se utiliza para probar la actividad de la glándula tiroides. El paciente toma una solución con yodo radiactivo. La radiactividad se mide en la tiroides para detectar si el yodo se absorbe a la velocidad normal.

En todos los estudios de medicina nuclear se utilizan pequeñas cantidades de isótopos radiactivos. De lo contrario los pacientes podrían sufrir daños permanentes. La ventaja de utilizar isótopos radiactivos es que éstos se detectan y se pueden fotografiar aún cuando están en pequeñas cantidades. (Ver figura 12.6).

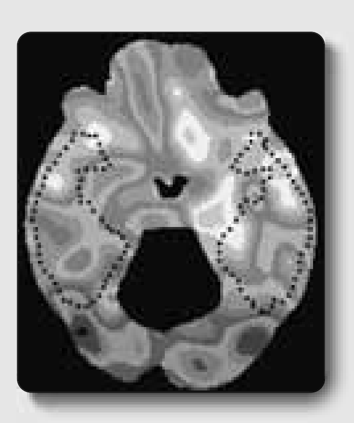


Figura 12.6
Con el yodo-123 se obtienen imágenes del cerebro.

Tabla 12.4
Dosis de radiación que recibe una persona al año en promedio. La radiación se mide en rem, los mrem son la milésima parte.

Fuente	Dosis (m_{rem})
Rayos cósmicos	20-50
Tierra y alrededores	25
Cuerpo humano (proviene de la comida y el aire)	26
Rayos X (para medicina o tratamientos dentales)	50-75
Viajes en avión	5
Precipitaciones radiactivas por pruebas de armamento mundial	5
Desechos nucleares	2
Total	133-188

Los efectos biológicos de la radiación dependen de la parte del cuerpo irradiada y del tipo de radiación. De los tres tipos de radiación nuclear, las partículas alfa tienen el menor poder penetrante en el cuerpo. Las partículas beta pueden penetrar más. La radiación gamma tiene la más alta energía, y además no tiene carga por lo que no se puede detener tan fácilmente como las partículas alfa y beta, con lo cuál es la que se introduce en el cuerpo con mayor facilidad. Sin embargo, los isótopos radiactivos que emiten partículas alfa o beta, cuando se ingieren, pueden causar daños irreparables porque los órganos constantemente están expuestos a la radiación. Por ejemplo, el estroncio-90 es un emisor de partículas beta que puede reemplazar al calcio de los huesos. Desde ahí puede emitir partículas beta que causan un gran daño.

En la tabla 12.4 se muestra la dosis de radiación que recibe una persona al año en promedio. La radiación causa daños porque produce iones y radicales (los radicales son fragmentos moleculares que tienen uno o más pares electrónicos desapareados, y que tienen una alta capacidad de reaccionar). Estos iones y radicales reaccionan con las membranas celulares, las enzimas y las moléculas de DNA, modificándoles de tal forma que ya no pueden realizar sus funciones biológicas.

Con los datos de la tabla puedes observar que, contrario a lo que muchas veces se piensa, la radiactividad es parte de la naturaleza misma, no sólo producto de los avances tecnológicos. De las radiaciones nadie nos salva porque son parte de nuestro entorno natural.

Existe un elemento, que aún sin ser radiactivo, participa en una reacción nuclear que se aplica en la medicina. Este elemento es el boro, que aparece en dos formas isotópicas estables: el boro 10, con una abundancia del 18.8% y el boro 11 con abundancia del 81.2%. El primero tiene una propiedad muy particular, que es la de absorber neutrones de baja energía con mucha facilidad, llevándose a cabo la siguiente reacción nuclear:

$$^{10}B + {}^{1}n \rightarrow {}^{7}Li + {}^{4}\alpha$$

Esta reacción nuclear es la base de algunas aplicaciones tecnológicas del boro, por ejemplo en los contadores Geiger. Estos dispositivos se utilizan para detectar partículas α, pero son incapaces de detectar neutrones. Se llena una cámara de gas en el contador con una sustancia gaseosa de boro-10 (por ejemplo el BF_3). Cada vez que un neutrón pasa por la cámara, se produce una partícula α que el contador detecta. De esta forma se detectan partículas alfa de manera indirecta.

Esta misma reacción se emplea en la medicina nuclear para el tratamiento del cáncer cerebral. Se le inyectan al paciente ciertos compuestos de boro-10 que tienen alta afinidad química por el tejido que forma los tumores. Después se irradia la zona afectada con neutrones de baja energía que causan relativamente poco daño a los tejidos. Estos neutrones, sin embargo generan, junto con el boro-10, partículas alfa, que son muy dañinas y afectan principalmente a las células más cercanas. Como el boro-10 está dentro del tumor, las células cercanas son precisamente las cancerosas que se destruyen así de manera más o menos selectiva sin necesidad de una intervención quirúrgica.

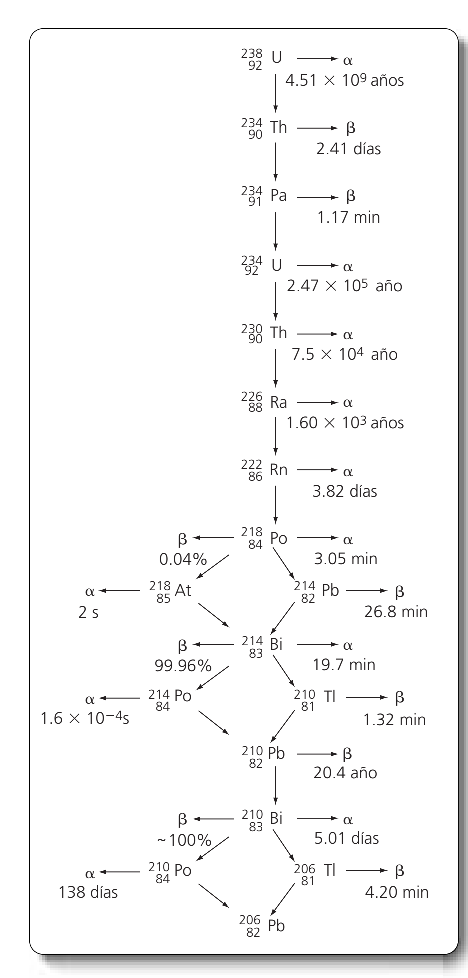


Figura 12.7
Serie de decaimiento natural para el uranio-238.

Series radiactivas

La emisión espontánea de partículas o radiación electromagnética, producida por un núcleo inestable se conoce como radiactividad. La desintegración de un núcleo radiactivo es a menudo el comienzo de una **serie radiactiva**.

> La **serie radiactiva** es una secuencia de reacciones nucleares que termina en la formación de isótopos estables.

Muchos núcleos se desintegran a través de un decaimiento radiactivo, en el cual se emite una partícula alfa o beta, y se forma un nuevo núclido, llamado el núclido hijo. Si el núclido hijo es estable, la cadena o serie radiactiva se detiene. Si no, el decaimiento radiactivo continúa hasta que se encuentra un hijo estable.

En la figura 12.7 se muestra la serie radiactiva de decaimiento natural para el uranio-238, la cual involucra 18 pasos.

Tiempo de vida media

En la figura 12.7 se observa el tiempo de vida media de cada reacción de decaimiento. En las reacciones nucleares, el tiempo de vida media se refiere al tiempo en que decae la mitad de los núcleos presentes en una muestra, y es característico del núcleo en cuestión.

> El tiempo de vida media es el tiempo en que decae la mitad de los núcleos presentes en una muestra.

Así, de la serie del uranio-238 se estima que después de cuatro mil millones de años, la mitad de una muestra de uranio-238 ha sufrido un decaimiento y ha formado torio-234, el cual decae en 24 días y forma protactinio-234, que casi de inmediato (tiempo de vida media 1.17 minutos) forma uranio-234.



CTS Tecnológico:
El manto de Turín

El tiempo de vida media de los isótopos radiactivos se puede utilizar como un "reloj atómico" para determinar la vida de ciertos objetos. Además del carbono-14, que se explicó en el capítulo 9, se utiliza uranio-238 y potasio-40.

El carbono-14 se produce cuando el nitrógeno atmosférico es bombardeado por rayos cósmicos,

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow\ ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

El isótopo radiactivo carbono-14 decae de la siguiente forma

$$^{14}_{6}C + \rightarrow\ ^{14}_{7}N + ^{0}_{1}\beta$$

Esta serie radiactiva se utiliza para el datado con carbono-14. (Ver figura 12.8).

El uranio-238 es útil para conocer la edad de rocas y objetos extraterrestres, debido a que algunos de los

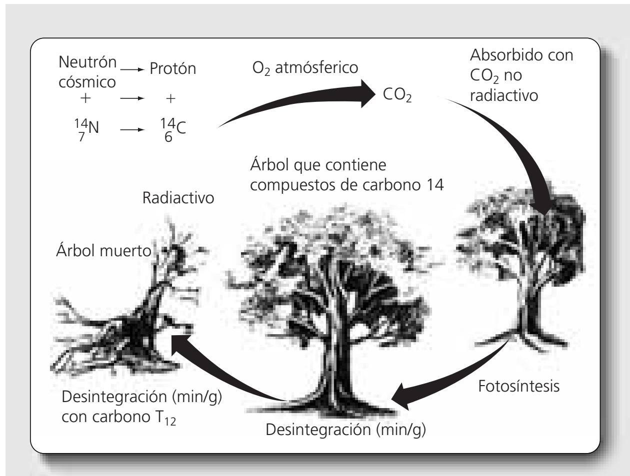


Figura 12. 8
El ciclo del carbono y lo que fundamenta su uso en el datado.

tiempos de vida media muy largos, como se aprecia en la figura 12.7. El primer paso de la serie, cuando se pasa de uranio-238 a torio-234, tiene un tiempo de vida media de 4.51×10^9 años. El que le sigue en tiempo de vida media es el paso de uranio-234 a torio-230, que es de 2.47×10^5 años. Si comparamos los valores veremos que es 20,000 veces mayor el tiempo de vida media del primer paso. Como el tiempo de vida media del primer paso es mucho mayor que los demás, se aproxima y se establece que el tiempo de vida media del primer paso gobierna el tiempo de vida media de toda la serie, es decir, de la transformación de uranio-238 a plomo-206,

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + 8\,{}^{4}_{2}\alpha + 6\,{}^{0}_{-1}\beta$$

$$\text{tiempo de vida media} \cong 4.51 \times 10^9 \text{ años}$$

En los minerales de uranio naturales siempre se encuentran ciertas cantidades de plomo-206. Se asume que en el inicio no había plomo-206, y que todo el que se encuentra proviene de la serie radiactiva del uranio-238. También se considera que el mineral no ha sufrido cambios químicos que hayan separado al plomo-206 de su núclido padre (el uranio-238). De acuerdo con la ecuación, por cada mol (ó 238 g) de uranio que decae completamente, se forma un mol (ó 206 g) de plomo. Podemos relacionar la cantidad de uranio que no ha decaído con la cantidad de plomo que se forma,

$$X = \frac{\text{cantidad del núclido hijo estable formada}}{\text{cantidad del núclido padre sin decaer}}$$

Si ha decaído la mitad de los núclidos de uranio-238, este factor será igual a:

$$\frac{206\text{g}/2}{238\text{g}/2} = \frac{206}{238} = 0.866$$

Así, cuando la relación en masa de ambos isótopos es menor a 0.866, la roca tiene una vida menor a 4.51×10^9 años. Si la relación es mayor significa que la roca tiene más de 4.51×10^9 años. Con esto se estudia la edad de las rocas, y se ha estimado que la edad de la Tierra es de 4.5 mil millones de años (4.51×10^9 años), o sea prácticamente el tiempo de vida media del uranio-238. Por ello, desde que se formó la Tierra ha decaído solamente la mitad del uranio-238 que se encontraba presente en aquel momento.

De manera similar se utiliza el potasio-40. La serie radiactiva del potasio-40 decae hasta formar argón-40, con un tiempo de vida media global de 1.2×10^9 años.

Con todas estas técnicas se han fechado muchos objetos. Uno de ellos es el manto de Turín, lo que ha generado grandes controversias porque parece ser que la edad del manto no corresponde con las fechas en las que existió Jesucristo. Sobre ello los científicos y religiosos han tenido discusiones, y de hecho la gente de la Iglesia no cree en los resultados de la ciencia.

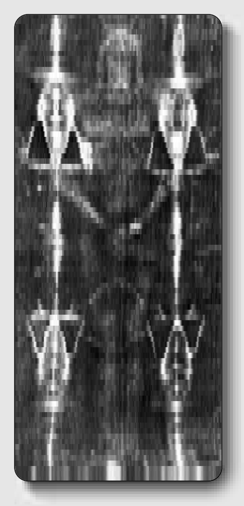


Figura 12.9
El manto de Turín.

Reacciones nucleares y energía

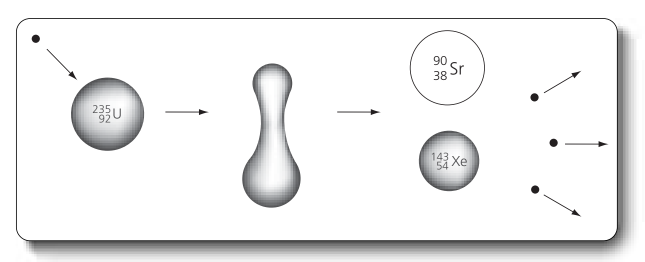


Figura 12.10
Fisión nuclear de uranio-235.

La fisión y la fusión nucleares son reacciones que involucran una gran cantidad de energía.

En la **fisión nuclear**, un núcleo pesado se divide para formar núcleos más ligeros y uno o más neutrones. Dado que el núcleo pesado es menos estable que sus productos (ver figura 12.3) este proceso genera una enorme cantidad de energía.

La primera reacción de fisión nuclear que se estudió fue la de uranio-235 bombardeado con neutrones que iban a baja velocidad. Bajo estas condiciones, el uranio-235 se fisiona, como se ilustra en la figura 12.10. Una de las reacciones que se llevan a cabo cuando se bombardea el uranio-235 con los neutrones es

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{90}_{38}Sr + ^{143}_{54}Xe + 3\,^{1}_{0}n$$

En esta reacción se genera una enorme cantidad de energía. Se puede calcular cuánta a través de las energías de amarre por nucleón de reactivos y productos. En la tabla 12.5 se reportan las energías de amarre por nucleón para el uranio-235 y para los productos de la reacción de fisión.

Tabla 12.5
Energías de amarre por nucleón para el uranio-235 y para los productos de su fisión

	Energía de amarre (joules)
^{234}U	2.82×10^{-10}
^{90}Sr	1.23×10^{-10}
^{143}Xe	1.92×10^{-10}

Se observa que la energía de amarre por nucleón de uranio-235 [2.82×10^{-10} J] es menor que la suma de las energías de amarre del estroncio-90 y el xenon-143. La diferencia de energía por cada núcleo de uranio-235 que se divide en estroncio-90 y xenon-143 es

$$[1.23 \times 10^{-10}\text{ J} + 1.92 \times 10^{-10}\text{ J}] - [2.82 \times 10^{-10}\text{ J}] = 3.3 \times 10^{-11}\text{ J}$$

Si calculamos la energía por mol de uranio-235, el resultado es 2.0×10^{13} J, lo que indica que la reacción genera una inmensa cantidad de energía (para que puedas comparar, el calor de combustión de una tonelada de carbón es 8×10^{7} J).

Además de la cantidad de energía que se produce, las reacciones de fisión nuclear del uranio-235 producen neutrones que a su vez pueden reaccionar con más núcleos de uranio-235 y dividirlos. Esta propiedad hace posible una reacción en cadena, la cual se mantiene sola porque uno de los productos de la reacción (los neutrones) es a su vez reactivo de la misma reacción. Los neutrones que se producen durante la fisión pueden inducir la fisión en otros núcleos de uranio-235, que a su vez produce más neutrones. De esta forma se tiene una reacción en cadena, como se observa en la figura 12.11.

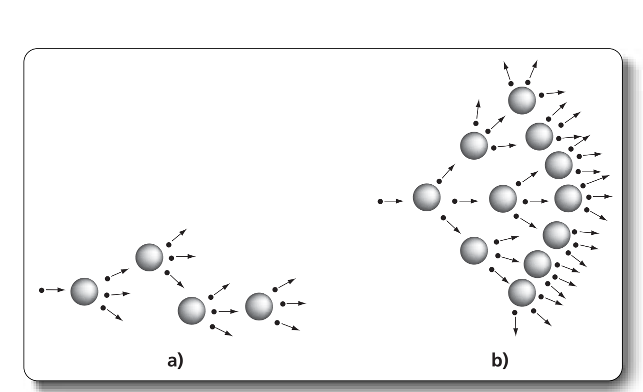


Figura 12.11
a) La reacción en cadena no se lleva a cabo porque no hay suficiente uranio-235. **b)** Reacción en cadena del uranio-235.

Para que ocurra una reacción en cadena tiene que haber suficiente uranio-235 que capture a los neutrones, ya que de otra forma los neutrones escaparán de la muestra sin interaccionar con ningún núcleo y la reacción en cadena no se llevará a cabo, como se observa en la figura 12.11a. En la figura 12.11b se observa lo que ocurre cuando se tiene suficiente uranio-235. En este caso sí se lleva a cabo la reacción en cadena. La **masa crítica** es la mínima masa de material fisionable que se requiere para producir una reacción en cadena.

En la **fusión nuclear**, dos núcleos ligeros se juntan para formar uno más grande y más estable. En la figura 12.3 se observa que para los núcleos ligeros, la estabilidad es mayor cuando se incrementa el número de masa. Esto su-

giere que si dos núcleos ligeros se combinan y funden para formar un núcleo mayor y más estable, se liberará mucha energía.

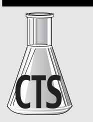
La fusión nuclear ocurre constantemente en el Sol. El Sol contiene principalmente hidrógeno y helio, y una temperatura en su interior igual a 15 millones de grados Celsius. A esta temperatura, se piensa que ocurren las siguientes reacciones de fusión nuclear:

$$ {}^{1}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{3}_{2}\text{He} $$

$$ {}^{3}_{2}\text{H} + {}^{3}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + 2\,{}^{1}_{1}\text{H} $$

$$ {}^{1}_{1}\text{H} + {}^{1}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{2}_{1}\text{H} + {}^{0}_{1}\beta $$

Las reacciones de fusión nuclear sólo ocurren a altas temperaturas, por lo que también se conocen como reacciones termonucleares.



CTS Tecnológico:

Fisión y fusión nucleares

Lamentablemente la primera aplicación de la fisión nuclear fue el desarrollo de la bomba atómica. El factor crucial fue la determinación de la masa crítica y la forma en que podría detonarse. Por obvias razones, la bomba no podía construirse de entrada con la cantidad de masa crítica necesaria (explotaría de inmediato). Lo que se hizo fue colocar secciones con cantidades inferiores a la masa crítica del material fisionable. Estas secciones estaban separadas. Para juntarlas se utilizó dinamita. La dinamita rompió las divisiones y el material fisionable se juntó, con lo cual se alcanzó y sobrepasó la masa crítica, produciéndose una reacción en cadena bestial.

El 6 de agosto de 1945 se dejó caer sobre Hiroshima, Japón, una bomba de uranio-235. Tres días después, en Nagasaki se utilizó una bomba de plutonio-239. Las reacciones de fisión son similares en ambos casos, así como su poder de destrucción. (Ver figura 12.12).

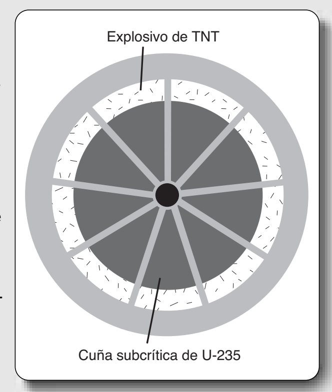


Figura 12.12 Esquema de una bomba atómica como la lanzada sobre la ciudad de Hiroshima en Japón. La dinamita al explotar produjo que las secciones de uranio-235 que tenían una cantidad inferior a la masa crítica se juntaran. Juntas las secciones tenían una masa mucho mayor que la masa crítica del uranio-235. La reacción en cadena fue bestial, al igual que su poder de destrucción

Afortunadamente las reacciones nucleares se utilizan ahora principalmente para producir electricidad. En los reactores nucleares se utiliza uranio-235 como material fisionable. La principal diferencia entre una bomba y un reactor nuclear, es que el reactor nuclear siempre está bajo control porque se limita la reacción en cadena. El factor que limita la reacción en cadena es el número de neutrones presentes. Éstos se controlan añadiendo barras de cadmio y boro entre las barras de uranio. Estas barras capturan neutrones, de acuerdo con las siguientes reacciones

$$ {}^{113}_{48}\text{Cd} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{114}_{48}\text{Cd} + \gamma $$

$$ {}^{10}_{5}\text{B} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{7}_{3}\text{Li} + {}^{4}_{2}\text{He} $$

Las reacciones nucleares que ocurren en el reactor también generan enormes cantidades de energía, pero lo hacen de manera controlada. Además, los reactores nucleares tienen un elaborado sistema de enfriamiento para evitar que el reactor alcance altas temperaturas y se funda. El calor que se produce con las reacciones nucleares se utiliza para calentar agua y producir vapor. Con el vapor se produce electricidad en una turbina. En la figura 12.13 se observa el esquema de un reactor de fisión nuclear.

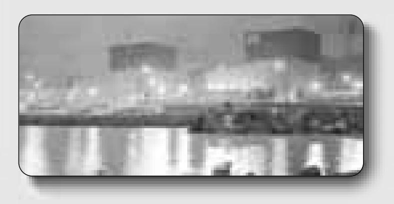


Figura 12.13 Foto de un reactor de fisión nuclear.

Las plantas nucleares para producir electricidad son similares a las plantas que queman combustibles fósiles, lo que cambia es la forma en que se calienta el agua. En unas se quema combustible, en las otras se utilizan reacciones nucleares. En ambos casos se utilizan turbinas y vapor de agua para producir electricidad, así como grandes cantidades de agua para los sistemas de enfriamiento que se necesitan para condensar el vapor de agua y volverlo a utilizar. Además las plantas nucleares necesitan agua para enfriar el reactor. Por estas razones se construyen cerca de ríos y lagos, lo que causa problemas de contaminación térmica que se tienen que resolver.

Otra forma de producir energía es mediante las reacciones de fusión nuclear. El problema es que las reacciones de fusión nuclear se llevan a cabo a altísimas temperaturas, por lo que tienes que tener energía para producir la fusión que a su vez te va a dar energía. Lo que se busca para resolver el problema es hacer fusiones sin necesidad de tener temperaturas altas. La comunidad científica busca cómo realizar reacciones de fusión a temperatura ambiente. Esto se conoce como la fusión fría, es decir, las reacciones de fusión a bajas temperaturas.

El 23 de marzo de 1989 los titulares de muchos periódicos anunciaban un descubrimiento científico casi increíble, los químicos Martin Fleischmann y Stanley Pons habían encontrado la fusión fría, pero el experimento no pudo repetirse. Las reacciones de fusión fría no se han logrado obtener aún. Pons y Fleischmann no tuvieron razón y utilizaron a los medios masivos para dar la noticia de su supuesto descubrimiento, cuestión que no hacen los científicos, pues someten a la consideración de la comunidad su trabajo al proponer una publicación en una revista científica. La búsqueda continúa.

Reacciones nucleares inducidas

La química nuclear no se queda tan solo con las reacciones que ocurren de manera natural. En 1919, un experimento realizado por Rutherford sugirió la posibilidad de producir radiactividad artificialmente por medio de reacciones nucleares inducidas. Mediante el bombardeo de partículas alfa sobre una muestra de nitrógeno, Rutherford obtuvo la siguiente reacción

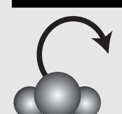
$$^{14}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{17}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{p}$$

El oxígeno-17 se produce con la emisión de un protón. La altísima energía cinética de la partícula alfa hace que al chocar con un núcleo de nitrógeno se fundan ambas partículas, se forma un núcleo inestable de flúor, que decae eliminando un protón

$$^{14}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow \left[^{18}_{9}\text{F}\right] \rightarrow ^{17}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{p}$$

Esta reacción demostró por primera vez la posibilidad de convertir un elemento en otro, con el proceso de transmutación nuclear. Los alquimistas era una de la cosas que buscaban, con la idea de convertirlo todo en oro. La transmutación nuclear difiere del decaimiento radiactivo, porque la transmutación ocurre con la colisión de dos partículas.

La ecuación anterior puede abreviarse escribiendo $^{14}_{7}\text{N}(\alpha, \text{p})\ ^{17}_{8}\text{O}$. En el paréntesis se escribe la partícula con que se bombardea seguida por la partícula que se produce.



TE TOCA A TI:
La transmutación

a) La reacción que permitió a Chadwick descubrir al neutrón fue la siguiente

$$^{9}_{4}\text{Be} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow \left[^{13}_{6}\text{C}\right] \rightarrow ^{12}_{6}\text{C} + ^{1}_{0}\text{n}$$

Escribe la reacción de manera abreviada.

b) Escribe la ecuación balanceada para.

$$^{56}{}_{26}\text{Fe (d,}\alpha\text{)}\ ^{54}{}_{25}\text{Mn} \quad \text{y} \quad ^{106}{}_{46}\text{Pb }(\alpha\text{,p})\ ^{109}{}_{47}\text{Ag.}$$

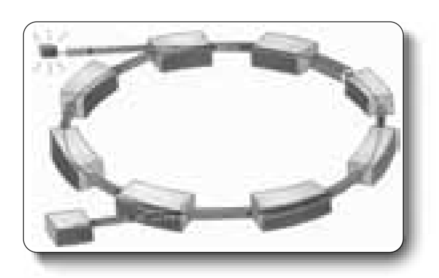


Figura 12.14
Esquema de un acelerador de partículas lineal

Muchos isótopos sintéticos se preparan bombardeando con neutrones. Los neutrones tienen la ventaja de no tener carga, con lo cuál no son repelidos por los núcleos como los protones o las partículas alfa.

Con protones y partículas alfa, como son positivos, hay repulsión electrostática entre ellos mismos y con los núcleos. Para contrarrestar esta repulsión, las partículas se bombardean con una energía cinética muy alta. Las partículas se aceleran en lo que se conoce como un acelerador de partículas. Estos equipos utilizan campos magnéticos y eléctricos para incrementar la energía cinética de las partículas cargadas.

Existen diversos aceleradores de partículas, unos en espiral y otros lineales como el que se muestra en la figura 12.14 que mide 3 km de largo. Ahora es posible acelerar partículas a una velocidad cercana a la de la luz (90%). Las partículas aceleradas, cuya energía es muy grande, se utilizan para fragmentar núcleos, lo cual da información importante sobre la estructura nuclear y las fuerzas que los mantienen unidos.

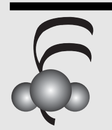
Elementos transuránidos

Con los aceleradores de partículas se pueden sintetizar nuevos elementos. A estos nuevos elementos se les llama transuránidos, por ser aquellos que tienen número atómico mayor que 92. El neptunio (Z = 93) fue el primero que se preparó en 1940. Desde entonces se han sintetizado más de 20 y se siguen haciendo más. Hoy las tablas periódicas cambian, porque cada vez hay nuevos elementos.

En la tabla 12.6 se muestra una lista de algunos elementos transuránidos y las reacciones de síntesis nuclear correspondientes. Además de los que aparecen en la tabla, se tiene al elemento 110 con número de masa 269 que se obtuvo por colisión entre un núcleo de plomo y otro de níquel el 18 de noviembre de 1994; el elemento 111 con número de masa 272 que se obtuvo por colisión entre un núcleo de bismuto y otro de níquel el 8 de diciembre de 1994; y el elemento 112 que se obtuvo por colisión entre un núcleo de plomo y otro de zinc en diciembre de 1995.

Tabla 12.6
Elementos transuránidos.

Número Atomico	Nombre	Símbolo	Preparación
93	Neptunio	Np	${}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{238}_{93}Np + {}^{0}_{-1}\beta$
94	Plutonio	Pu	${}^{238}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta$
95	Americio	Am	${}^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{240}_{95}Am + {}^{0}_{-1}\beta$
96	Curio	Cm	${}^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$
97	Berquelio	Bk	${}^{241}_{95}Am + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{243}_{97}Bk + 2\,{}^{1}_{0}n$
98	Californio	Cf	${}^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{245}_{98}Cf + {}^{1}_{0}n$
99	Einsteinio	Es	${}^{238}_{92}U + 15\,{}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{253}_{99}Es + 7\,{}^{0}_{-1}\beta$
100	Fermio	Fm	${}^{238}_{92}U + 17\,{}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{255}_{100}Fm + 8\,{}^{0}_{-1}\beta$
101	Mendelevio	Md	${}^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$
102	Nobelio	No	${}^{243}_{96}Cm + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{254}_{102}No + 4\,{}^{1}_{0}n$
103	Lawrencio	Lr	${}^{252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \rightarrow {}^{257}_{103}Lr + 5\,{}^{1}_{0}n$
104	Rutherfordio	Rf	${}^{249}_{98}Cf + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{257}_{104}Rf + 4\,{}^{1}_{0}n$
105	Hahnio	Ha	${}^{249}_{98}Cf + {}^{15}_{7}N \rightarrow {}^{260}_{105}Ha + 4\,{}^{1}_{0}n$
106	Seaborgio	Sg	${}^{249}_{98}Cf + {}^{18}_{8}O \rightarrow {}^{263}_{106}Sg + 4\,{}^{1}_{0}n$
107	Nielsborgio	Ns	${}^{209}_{83}Bi + {}^{54}_{24}Cr \rightarrow {}^{262}_{107}Ns + {}^{1}_{0}n$
108	Hassio	Hs	${}^{208}_{82}Pb + {}^{58}_{26}Fe \rightarrow {}^{265}_{108}Hs + {}^{1}_{0}n$
109	Meitnerio	Mt	${}^{209}_{83}Bi + {}^{58}_{26}Fe \rightarrow {}^{266}_{109}Mt + {}^{1}_{0}n$



DE FRONTERA:

La fusión fría: historia de una controversia

Era un Jueves Santo de 1989 cuando en los titulares de muchos periódicos se anunció un descubrimiento científico sin igual: se había descubierto un método para producir la fusión nuclear a temperatura ambiente. Contrario al procedimiento normal que científicos y científicas utilizamos para dar a conocer nuestros resultados, el descubrimiento no se publicó en una revista especializada, no se revisó por expertos, no se juzgó su validez antes de darlo a conocer, no se sometió a un arbitraje ni a una censura previa. En lugar de eso, los químicos Martin Fleischmann de la Universidad de Southampton y Stanley Pons de la Universidad de Utah citaron a una conferencia de prensa donde anunciaron a los periodistas que, en un simple frasco de vidrio, se lograba la fusión fría, es decir, el fenómeno de la fusión a temperatura ambiente.

¿Quiénes eran Fleischmann y Pons en esos momentos? Fleischmann era un prestigiado científico, miembro de la Royal Society de Inglaterra, distinguida sociedad a la que sólo ingresan los personajes más destacados de la comunidad científica. Pons era el jefe del departamento de electroquímica de la Universidad de Utah, puesto que también implica un nivel académico respetable.

El anuncio de Fleischmann y Pons generó de inmediato un gran interés. El mismo fenómeno que produce la energía en el Sol se podía lograr en la Tierra sin necesidad de altas temperaturas. Los investigadores salieron en la televisión mostrando sus experimentos, y explicaron durante las entrevistas que los detalles técnicos habían sido enviados para su publicación a una revista científica. Ante tal descubrimiento se formaron grupos de trabajo, se analizaron los experimentos y se trataron de repetir. Ningún otro descubrimiento científico reciente ha generado tantas expectativas ni tal revolución. Por un anuncio espectacular, miles de investigadores de todo el mundo detuvieron sus investigaciones para continuar con las ideas de Fleischmann y Pons, y se desarrolló una psicosis colectiva.

Fleischmann y Pons se equivocaron al interpretar sus resultados, como después se demostró. En junio de 1989, debido a un intercambio de cartas en la revista Nature, Fleischmann y Pons reconocieron sus errores y se retractaron públicamente durante una conferencia en California. A pocos años de distancia, el consenso mundial sobre Fleischmann y Pons es desastroso. Estos dos investigadores lograron una pésima fama internacional.

La historia de la fusión fría no termina ahí. En el mes de marzo del año 2002, en la revista Science, en el volumen 295, en la página 1868 se publicó un artículo relacionado con la fusión fría. En este artículo los autores reportan resultados experimentales que parecen indicar que se logró la fusión nuclear. La fusión deuterio-deuterio para producir helio y tritio parece ser uno de los resultados.

La editorial de ese volumen se titula *"To Publish or Not to Publish"* (Publicarlo o no publicarlo) y en ella se cuenta la historia de la publicación de ese artículo.

Como todo trabajo científico que quiere publicarse, cuando se somete a una revista los editores de la misma lo envían a expertos que analizan si lo que se reporta puede ser cierto o no, de acuerdo con sus conocimientos sobre el tema. En este caso, el editor de la revista envió el artículo para su revisión y el artículo fue aceptado por los expertos. Se determinó el volumen en el que aparecería y sólo estaba en espera de que llegara su turno para publicarse.

Antes de que eso sucediera, el editor de la revista recibió una serie de llamadas que lo invitaban a detener la publicación, en aras de no arriesgar la reputación de la revista con un artículo que seguramente sería controversial. Otro grupo experimental había encontrado, con el mismo experimento y otros aparatos de detección, conclusiones que parecían poner en entredicho los resultados que aseguraban una fusión nuclear. Sin embargo, los au-

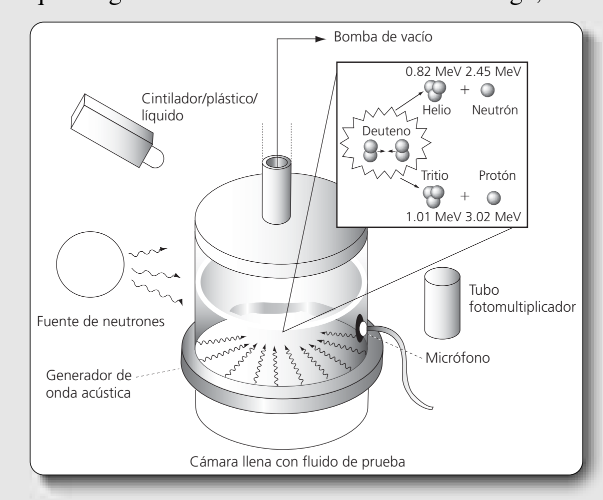


Figura 12.15
La fusión nuclear de dos deuterios parece ser el resultado experimental del artículo publicado en *Science* en marzo del 2002.

tores del artículo modificaron el texto mencionando los nuevos experimentos, e incluyendo su explicación de por qué no contradecían sus principales conclusiones.

Después de todas estas discusiones, al editor de la revista le parecía claro que había mucha gente que no quería que el artículo fuera publicado. La historia de Fleischmann y Pons invitaba a la precaución. Sin embargo, el editor decidió publicarlo, bajo el argumento de que la misión de una revista científica de la calidad y el prestigio de *Science* es publicar artículos interesantes, después de asegurarse lo más posible de la calidad y veracidad de los mismos. Después los resultados pueden volver a discutirse y quizás llevar a otras conclusiones importantes. Los artículos se publican, a pesar de que los editores y los revisores de los mismos no pueden siempre garantizar que todos los resultados y todas las interpretaciones son correctos. El artículo se publicó y con eso la discusión está abierta. ¡El revuelo comenzó de nuevo!

LOS ELECTRONES

Nadie sabe cómo es exactamente un átomo, porque ninguna persona ha podido verlo. Las evidencias experimentales parecen indicar que el átomo tiene un núcleo y electrones que de alguna manera están alrededor de ese núcleo. Todo lo que hemos estudiado del núcleo y lo que veremos ahora acerca de los electrones, son modelos que tratan de explicar el comportamiento microscópico de la materia.

Los modelos se utilizan para representar a la naturaleza y tratar de entenderla, y no se evalúan tomando en cuenta si son "verdaderos" o "falsos". Recordemos que la naturaleza existe sin ayuda de teorías científicas, pero que el hombre no puede prescindir de esas teorías científicas para avanzar. El progreso científico se mide hoy por el progreso teórico, más que por la acumulación de datos. Antes la ciencia se dedicaba a observar, clasificar y especular. Hoy se dedica en gran parte a construir modelos y los intenta contrastar empíricamente con la realidad. Los modelos no pueden ser verdaderos o falsos. Si algún fenómeno no puede explicarse con el modelo en cuestión, entonces se cambia, se trata de mejorar, se busca superarlo y se llega a construir un nuevo modelo más complejo, que sí explique lo que queremos entender. Eso fue lo que pasó a principios del siglo XX. En ese entonces los científicos pensaban que la física estaba terminada, que sólo faltaba explicación para unos cuantos experimentos. Se consideraba entonces que las moléculas y los átomos podían comportarse como esferas rígidas y con eso se explicaban fenómenos macroscópicos, como la expansión y la compresión de los gases.



Figura 12.16
Niels Henrik David Bohr (1885-1962). Físico danés, uno de los fundadores de la física moderna. Recibió el Premio Nobel de Física en 1922 por la teoría que explica al espectro de hidrógeno.

Sin embargo, el modelo no daba razones para mantener a los átomos juntos formando moléculas. Llevó mucho tiempo entender (y más tiempo aceptar) que el mundo microscópico se rige por leyes diferentes a las del mundo macroscópico. Esto es así ahora, y lo será mientras no se encuentre un modelo que unifique el comportamiento de la materia y establezca leyes generales para todo el universo. Por ahora, las leyes son distintas y nos toca estudiar a las que rigen a los electrones. Veamos entonces a los electrones y estudiemos el modelo que describe sus propiedades.

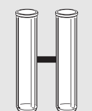
Del átomo se tenían algunos de sus componentes. Rutherford había descubierto en 1910 al núcleo y en 1919 al protón. El electrón se presentó en sociedad en 1897 y en 1932 el neutrón, por lo que en 1913 sólo se sabía del núcleo y los electrones que de alguna manera daban vueltas alrededor de ese núcleo. Lo importante era decir ¿cómo es que estaban esos electrones alrededor?

El primer modelo que explicaría cómo giraban los electrones alrededor del núcleo estuvo influenciado por el sistema planetario, en el que al igual que los planetas giran alrededor de un sol, en el átomo los electrones girarían alrededor de un núcleo en órbitas bien definidas. Este modelo lo propuso Niels Bohr en 1913 y como veremos, aún es útil para entender el fenómeno de la emisión de luz.

Un modelo atómico útil debe ser congruente con un modelo que explique las radiaciones, porque casi todo lo que sabemos acerca de los átomos lo hemos aprendido de lo que éstos emiten. Para conocer la estructura de los átomos hay que interaccionar con ellos. Como los electrones son muy pequeños, la mejor forma de obtener información acerca de su estructura y su comportamiento es haciéndolos interaccionar con la luz.

El modelo de Bohr resultó impresionante. Sin embargo, Bohr mismo se apresuró a señalar que su modelo debía interpretarse como un burdo primer intento de modelo atómico, y que no había que tomar con absoluta fidelidad esa imagen del átomo como electrones en órbitas girando cual si fueran planetas alrededor del núcleo.

Bohr no podía describir y explicar sistemas que tuvieran más de un electrón. Con todo, el modelo atómico planetario de Bohr es el fundamento de los modelos atómicos más complejos.



HERRAMIENTA:
Ondas y espectro electromagnético

Las ondas son perturbaciones en las cuales se transmite energía. Las ondas se caracterizan por su longitud de onda (λ), su frecuencia (v) y su amplitud (A). La longitud de onda es la distancia entre puntos idénticos de una onda. La frecuencia es el número de ondas que pasan a través de un punto en particular en un segundo. La amplitud es la distancia vertical desde la línea media de la onda hasta una de las crestas. En la figura 12.17 se muestran las partes de una onda.

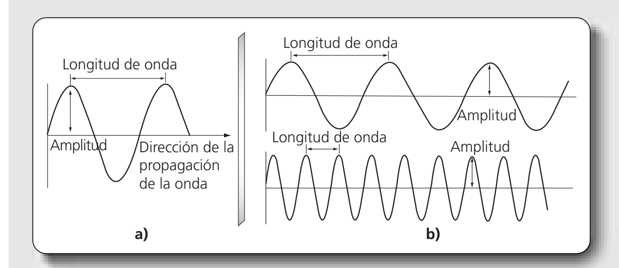


Figura 12.17
Partes de una onda.

Otra importante propiedad de las ondas es su velocidad (V), que se determina con la longitud de onda y la frecuencia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V = v\lambda$$

La longitud de una onda completa, en metros, multiplicada por el número de oscilaciones que pasan a través de un punto en un segundo nos da la velocidad, en m/s, a la que se mueve la onda.

La longitud de onda tiene unidades de longitud, como su nombre lo dice. Para la frecuencia se utilizan los hertz (Hz)

$$\text{Hz} = \text{oscilaciones/s}$$

La radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. Las ondas electromagnéticas tienen un componente de campo eléctrico y otro de un campo magnético. Estos dos componentes tienen la misma longitud de onda y frecuencia, y por lo mismo igual velocidad, pero viajan en planos perpendiculares.

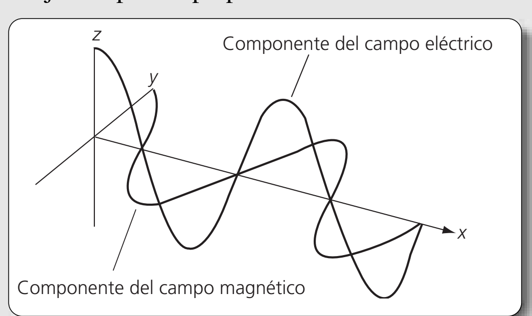


Figura 12.18
Forma de una onda electromagnética.

Las ondas electromagnéticas viajan a la velocidad de la luz ($c = 3.00 \times 10^8$ m/s). El conjunto de ondas electromagnéticas, con distinta longitud de onda y frecuencia, se conoce como el espectro electromagnético. Éste se muestra en la figura 12.19.

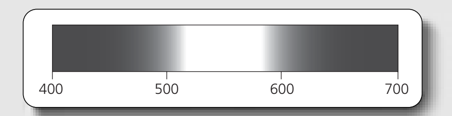
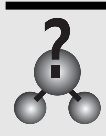


Figura 12.19
Espectro electromagnético.

Como todas las ondas electromagnéticas viajan a la velocidad de la luz, tenemos que $c = v\lambda$.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Longitud de onda y frecuencia

Calcula la longitud de onda de una onda de AM de radio que tiene una frecuencia de 1000 kHz.

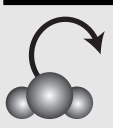
Despejamos la longitud de onda de la ecuación $c = v\lambda$, de lo cual obtenemos:

$$\lambda = c/v$$

Substituimos en esta expresión $v = 1000$ kHz $= 10^3 \times 10^3$ Hz $= 1 \times 10^6$ ciclos/s y $c = 3 \times 10^8$ m/s,

$$\lambda = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{1 \times 10^6 \text{ ciclos/s}} = 300 \text{ m}$$

La longitud de onda de esta estación de radio es de 300 metros.



TE TOCA A TI:
Longitud de onda y frecuencia

Calcula la longitud de onda de una onda de FM de radio que tiene una frecuencia de 88.1 MHz.

Espectroscopia de emisión y absorción

La idea de hacer interaccionar a la luz con la materia con el objeto de obtener información sobre su estructura no es nueva. Desde el siglo XVII, cuando Newton "descompuso" la luz blanca en luz de colores, los científicos han utilizado la luz para tratar de entender la estructura de la materia.

La materia puede emitir y absorber radiación, con lo cual se pueden obtener espectros de emisión y de absorción. El espectro de emisión es el conjunto de radiaciones que emiten las sustancias, y puede ser continuo o presentar sólo líneas, como se observa en la figura 12.20. Para que una sustancia emita radiación, antes es necesario darle energía. Cuando se calienta una barra de hierro y se pone al "rojo vivo", el color característico es una emisión de radiación en la zona visible del espectro electromagnético. El calor que se siente al acercar la mano es emisión en la zona del infrarrojo del espectro. El espectro de emisión en este caso es un continuo.

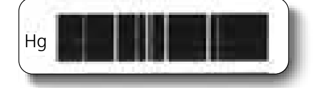


Figura 12.20
Espectro de emisión de un gas.

Por otra parte, el espectro de emisión de átomos en fase gaseosa no muestra un espectro de emisión continuo. Sólo presenta líneas a ciertas longitudes de onda.

Veamos ahora en qué consiste el espectro de absorción. Al iluminar la luz con la materia, los electrones presentes absorben parte de la radiación. Por ejemplo, cuando se pasa luz blanca por sodio gaseoso, los electrones absorben la luz que tiene longitud de onda de 589 nm. Cuando emiten luz, los átomos de sodio excitados emiten precisamente esa misma radiación amarilla con la misma longitud de onda. Si se cambian los elementos químicos que absorben o emiten luz, los espectros de líneas varían. Cada elemento sigue un patrón diferente.

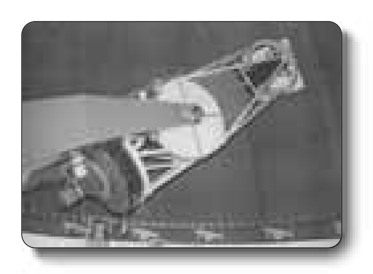


Figura 12.21
Los astrónomos emplean la espectroscopía para conocer la composición de una estrella: observan el arco iris de su luz cuando atraviesa el lente del telescopio, y por la presencia o ausencia de las líneas espectrales saben qué elementos químicos están presentes en la estrella.

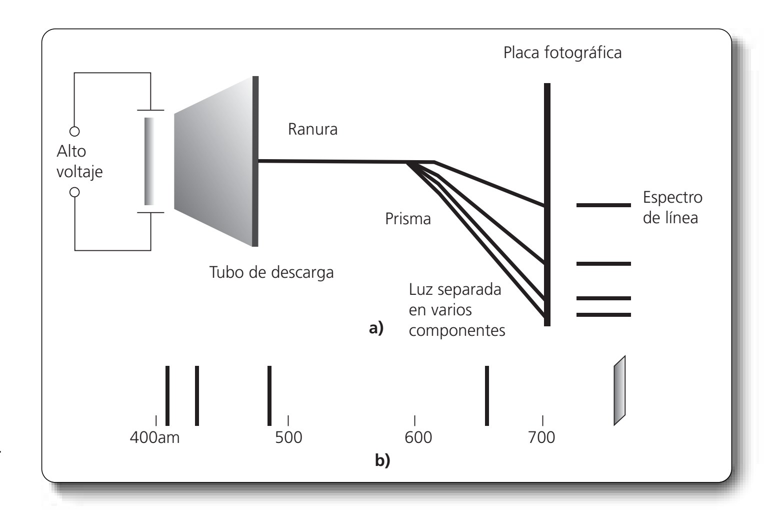


Figura 12.22
Espectro de emisión del hidrógeno.

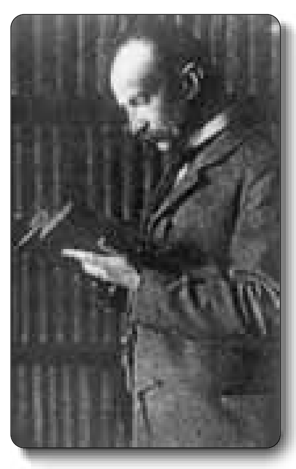


Figura 12.23
Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) recibió el Premio Nobel de Física en 1918 por la teoría cuántica.

En la figura 12.22 se presenta el espectro de emisión del hidrógeno. Se observa que sólo aparecen cuatro líneas para el hidrógeno. Si se obtiene el espectro de emisión del sodio lo que se observa es una sola línea en 589 nm. En ese entonces no se explicaban por qué los átomos de sodio solamente emiten la luz a 589 nm, y en el espectro del hidrógeno tampoco quedaba claro por qué sólo aparecen cuatro líneas.

Así estaban las cosas en 1900, cuando, Max Planck, un alemán de 42 años que estudiaba la radiación electromagnética que emiten los cuerpos calientes, explica que dichos cuerpos sólo pueden emitir o absorber energía en ciertas cantidades discretas, o "cuantos". Planck demuestra que la energía está cuantizada. Los físicos habían asumido que la energía era un continuo y que era posible obtener cualquier cantidad de energía en un proceso de radiación. La idea de que la energía no puede tomar cualquier valor cambió nuestra concepción del mundo para siempre. (Ver figura 12.23).

Planck pudo calcular la mínima cantidad de energía luminosa que puede absorber o emitir un cuerpo caliente, lo cual depende de la frecuencia de la luz que emite o absorbe. Si E es la energía, h una constante llamada constante de Planck cuyo valor es 6.62×10^{-34} Js, y ν es la frecuencia, entonces:

$$E = h\nu$$

Pocos científicos aceptaron las ideas de Planck, porque era inconcebible que la energía se transfiera en paquetes y no continuamente. Entre los que sí le aceptaron la teoría de Planck, estuvo Albert Einstein, quien propuso en 1905 que la luz misma es de naturaleza discontinua, es decir, está formada por pequeños corpúsculos (que después llamaron fotones) cuya energía es, precisamente, la de la fórmula de Planck. La luz tuvo a partir de entonces una naturaleza corpuscular; es decir, las ondas tenían propiedades de partícula.

Al átomo sólo podemos investigarlo de manera indirecta, porque no hay forma de verlo ni tocarlo. La luz y los espectros de emisión nos permiten investigar al átomo por dentro indirectamente y "sacarle" información. El hecho de tener sólo cuatro líneas de emisión para el hidrógeno, o una para el sodio, es información importante acerca de la es-

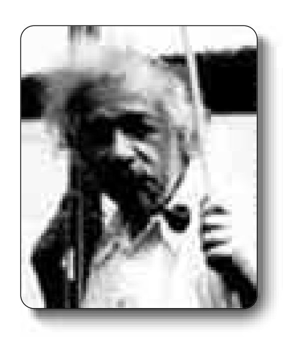


Figura 12.24
Albert Einstein (1879-1955). Nació en Alemania y vivió en Estados Unidos. Es considerado uno de los dos físicos más importantes de la historia. El otro es Isaac Newton. Einstein recibió el Premio Nobel de Física en 1921 por su explicación del efecto fotoeléctrico.

tructura del átomo. Estos eran los resultados experimentales. Lo que había que hacer ahora era construir el modelo que explicara la situación. La primera parte del modelo es la cuantización de la energía. Se necesita ahora describir cómo están los núcleos y los electrones en el átomo, y cómo es que tienen ese espectro de emisión.



DESCÚBRELO TÚ:
Investigación indirecta

¿Qué se gana y qué se pierde con la investigación indirecta?

Investigar indirectamente a veces es la única opción. Eso pasa con los hechos del pasado y con la estructura de los átomos. Este tipo de investigación tiene sus bemoles, porque hay cosas que no puedes descubrir.

Material
- Plastilina
- Diversos objetos como canicas, clips, piedras, etcétera, que puedas esconder adentro de una pelota de plastilina
- Palillos de dientes

Procedimiento
Haz una investigación indirecta con plastilina y diversos objetos. Coloca el objeto elegido adentro de una bola de plastilina, de tal forma que no se vea. Dáselo a un compañero (tú a la vez recibirás otro objeto). Con un palillo traten de investigar de qué objeto se trata, pinchando cuántas veces quieran la pelota de plastilina pero sin destruirla. ¿Qué información se pierde? ¿Sabes el color? ¿Reconoces la textura? Relaciona este tipo de investigación con los experimentos que realizamos para obtener información del átomo. Explica, ¿qué crees que estemos perdiendo del átomo al no poderlo ver directamente?

¿Qué se gana y qué se pierde con la investigación indirecta?



CTS Ambiental:
El efecto invernadero

Habrás observado que cuando dejas un automóvil estacionado al Sol en un día caluroso y con las ventanas cerradas, el aire dentro se calienta mucho más que el aire exterior. Esto es por el efecto invernadero, el mismo que se da en los lugares donde se cultivan plantas, el mismo que hace que se eleve la temperatura global del planeta.

Para entender el efecto invernadero es necesario saber que todos los objetos emiten y absorben radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, los objetos a temperatura alta emiten preferentemente a longitud de onda corta, por eso se ve blanca la luz emitida por un metal calentado en un mechero, o se ve roja primero y luego blanca la luz emitida por el carbón a las brasas en la hoguera. Los objetos a menor temperatura emiten a longitudes de onda más largas, por eso no se ve el color emitido por un cuerpo a 100 grados centígrados, pero sí se siente el calor de la radiación infrarroja emitida por él.

Con respecto a la absorción de la radiación, los diversos materiales absorben radiación de diferentes longitudes de onda. El aire, por ejemplo, es transparente (no absorbe) a las ondas infrarrojas (de longitud de onda larga) y a las ondas de luz visible (con longitud de onda corta), pero cuando contiene mucho vapor de agua, absorbe las ondas infrarrojas. Igualmente, el vidrio es transparente a las longitudes de onda del visible (cortas), pero no lo es a las longitudes de onda del infrarrojo (largas). En un invernadero son estos dos elementos los que producen el calentamiento del ambiente, porque el aire está muy húmedo y las paredes del invernadero tienen vidrio. Veamos cómo.

Las emisiones del Sol, que están a muy alta temperatura, son de longitud de onda corta y atraviesan el vidrio de las ventanas. Así la energía del Sol penetra al interior del invernadero, donde una parte se refleja pero la mayor parte se absorbe. Con esta energía, el interior del invernadero se calienta y emite luz con longitudes

de onda largas que se irradian de regreso y se topan con el vidrio, que es opaco a estas ondas, y como no pueden salir se reflejan nuevamente hacia el interior.

En resumen, la radiación infrarroja (longitud de onda larga) no puede abandonar el lugar porque es absorbida por el vapor de agua del aire y por los vidrios de la cubierta del invernadero. De esta forma hay un ingreso de energía en forma de radiación de todas las longitudes de onda y una salida solamente parcial de la radiación de onda corta, porque la radiación de onda larga no logra salir. Esto hace que aumente la temperatura interior del invernadero. Exactamente lo mismo ocurre con un automóvil y con la atmósfera terrestre.

La energía que irradia la Tierra se llama radiación terrestre. Algunos de los gases atmosféricos (principalmente dióxido de carbono, metano y vapor de agua) absorben y emiten de regreso a la Tierra gran parte de esa radiación, con lo cual penetra hacia la Tierra más radiación que la que logra salir. Por eso a estos gases se les llama "gases invernadero", porque tienen el mismo efecto que se da en el interior de un invernadero.

Debemos preocuparnos con el efecto invernadero si el calentamiento del planeta llega a extremos en que puedan derretirse los casquetes polares o transformarse gravemente el clima en la Tierra. La temperatura media del planeta ha aumentado desde la época de la Revolución Industrial, supuestamente debido al crecimiento en la concentración de dióxido de carbono sobre la superficie terrestre, dada la quema cada vez mayor de combustibles fósiles.

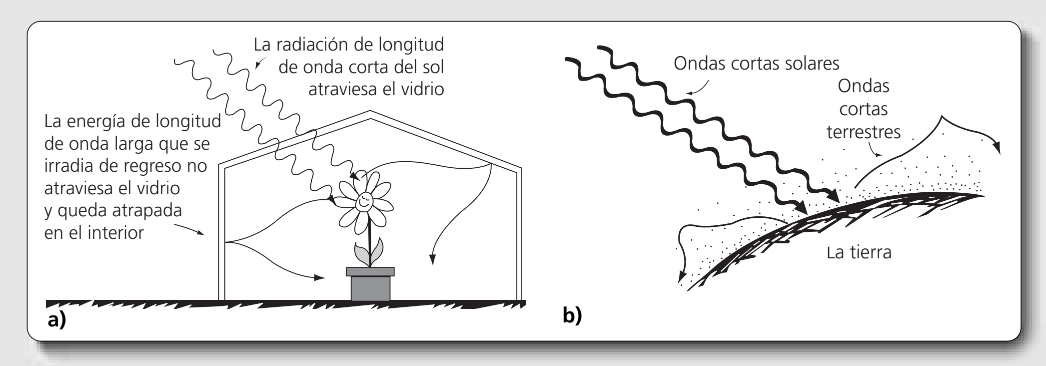
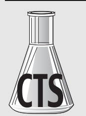


Figura 12.25
El efecto invernadero.



CTS Tecnológico:
Iluminación y alumbrado

Desde que la humanidad descubrió el fuego y aprendió a manejarlo, comprendió que una de sus aplicaciones más útiles era que se podían prolongar las horas de luz más allá de la puesta del Sol.

A partir de entonces se han inventado diversas lámparas y utensilios de iluminación. Durante el siglo XIX se hicieron lámparas de aceite y petróleo, y en las ciudades más importantes se utilizaba el acetileno para iluminar las calles principales.

En 1870, Thomas Alba Edison inventó la lámpara incandescente, lo que inició una revolución en la forma de tener luz. Fue tan importante su invento que en poco tiempo se tenía en las casas y en los centros de trabajo este tipo de iluminación. Los focos de la actualidad son lámparas incandescentes que funcionan cuando la corriente eléctrica atraviesa un delgado filamento de tungsteno y lo calienta a más de mil grados centígrados. A esas temperaturas, los sólidos emiten luz con diversas longitudes de onda. Además de luz blanca, el filamento emite radiación infrarroja. Debido a esta radiación el foco se calienta. Dentro del mismo hay gases inertes, como el argón y el nitrógeno. No puede haber oxígeno porque oxidaría al tungsteno y se arruinaría el filamento. Aunque lentamente, el tungsteno se va evaporando dentro del foco, por lo que el filamento se va debilitando hasta que termina por romperse y entonces el foco se funde.

La iluminación con focos de filamento incandescente resulta excesivamente costosa por ser poco eficiente. Hay una gran pérdida energética por el calor que se produce. Esto resultó un problema cuando se quiso alumbrar las grandes ciudades, lo que llevó a desarro-

llar, en 1930, los tubos fluorescentes, capaces de proporcionar una luz blanca potente, con un consumo energético menor que el de los focos. Para entender la fluorescencia hay que saber lo que es la luminiscencia. Las sustancias luminiscentes son las que emiten luz visible después de ser estimuladas con luz ultravioleta u otro tipo de radiación. Si la emisión ocurre inmediatamente después de la absorción, el fenómeno se conoce como fluorescencia. Si dura un período largo se llama fosforescencia. Las lámparas fluorescentes contienen mercurio. Cuando se conecta la corriente eléctrica, un filamento que se encuentra en el extremo de la lámpara, emite electrones, los cuales chocan con los átomos de mercurio que están evaporados. Estas colisiones provocan la excitación de los electrones del mercurio. Cuando estos electrones retoman su energía inicial en el átomo de mercurio, se emite luz ultravioleta y visible. La sustancia que produce el efecto fluorescente se encuentra recubriendo el interior del tubo. Esta sustancia absorbe la radiación lanzada por el mercurio y emite, a cambio, luz visible con multitud de longitudes de onda que se observa como luz blanca.



DESCÚBRELO TÚ: **Espectroscopio y espectros**

¿Cómo es la emisión de luz proveniente de átomos excitados?

Material

- 1/8 de hoja de papel ilustración
- Cinta adhesiva
- 1 hoja de afeitar
- 1 rejilla de difracción*
- 1 mechero Bunsen
- 1 mina de grafito (de un lápiz o un lapicero)
- 1 navaja con mango (“cutter” o “exacto”)
- 1 tubo de ensayo
- sales metálicas (NaCl, LiCl, $SrCl_2$, KCl, $CuSO_4$
- HCl 1:1
- Tubos de descarga llenos con diversos gases (H_2, He, N_2, O_2, Ne, Ar, Hg) (opcionales)
- Fuente de poder

Procedimiento

Construcción del espectroscopio

1. Recorta 5 trozos de papel ilustración de 5 × 30 cm cada uno. Dos de ellos serán los laterales del espectroscopio, donde harás dos ranuras como guías, como se indica en la figura 12.26. Otro corte será la base figura 12.27 al que unirás los laterales, formando así un marco en “U”. Utiliza cinta adhesiva para las uniones.

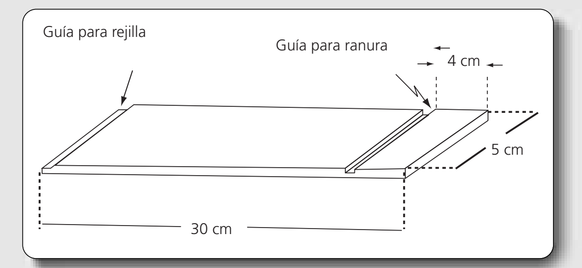


Figura 12.26
Guías para el espectroscopio.

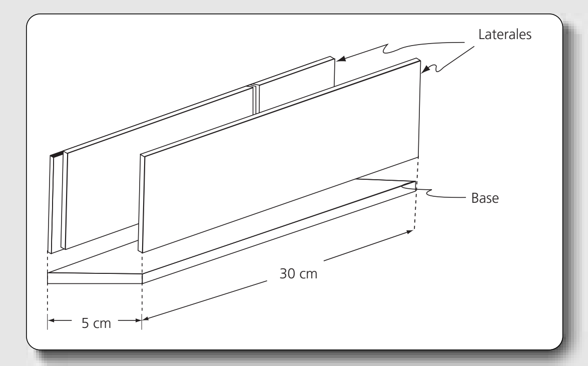


Figura 12.27
El otro corte será la base.

2. Las tapas laterales se cortan como se indica en la figura 12.28a, y se pega, (usando el cuarto trozo) con cinta adhesiva.

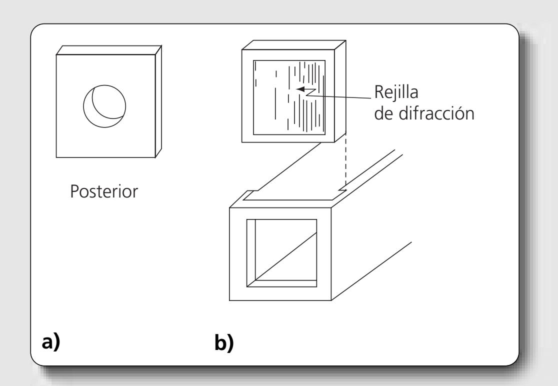


Figura 12.28
a) Tapas laterales. **b)** Montaje de la rejilla.

3. Los elementos necesarios para dispersar la luz serán dos:
   - La rejilla de difracción, que se monta sobre la primera ranura de los laterales (ver la figura 12.28b).
   - Una ranura delgada (entre uno y tres mm), cortada como se indica en la figura 12.29a. Ésta se monta en la segunda ranura de los laterales (figura 12.29b). La ranura puede reducirse si se pegan los extremos filosos de una hoja de afeitar cortada por la mitad de tal forma que entre ambos exista una distancia equivalente al ancho de la hoja. (figura 12.29c). Este ancho de la ranura es un "arma de dos filos", mientras más ancha, menos resolución, pero más claridad.
4. La tapa superior del espectroscopio se corta en dos pedazos, como se muestra en la figura 12.29d, dejando espacio suficiente para meter y sacar la rejilla y la ranura, sin que existan pasos de luz al interior del espectroscopio. Se obtienen mejores resultados si las incisiones de la rejilla se alinean con la ranura.

Procedimiento

Observación de los espectros

1. Observa el interior del espectroscopio dirigido hacia una ventana. ¿Ves el espectro solar? Ajusta el ancho de la ranura hasta lograrlo.
2. En un laboratorio oscurecido, observa las líneas de emisión de varias sales inorgánicas a la llama. Coloca un poco de alguna de las sales en el portador de muestras construido con la mina de grafito de

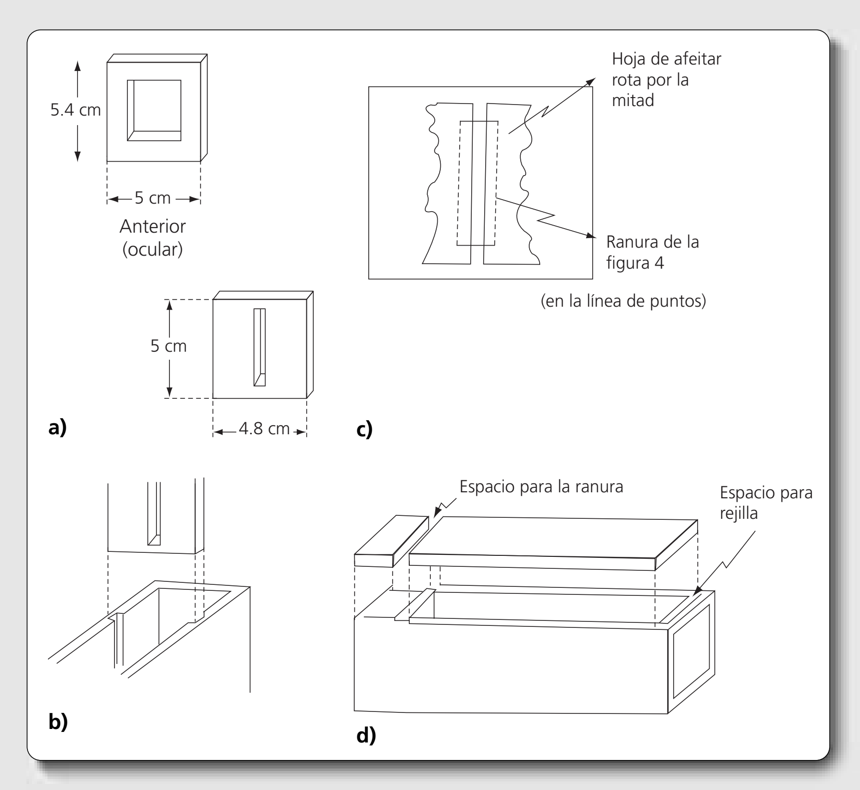


Figura 12.29
Elementos necesarios para dispersar la luz.

un lápiz, como se muestra en la figura 12.30a. Lleva la muestra de la sal hacia la flama y observa ésta a través del espectroscopio (ver figura 12.30b). En el lugar donde observaste previamente el espectro solar, aparecerán unas líneas de colores. Si no logras observarlas, aumenta la anchura de la ranura hasta que aparezcan.

3. Si cuentas con tubos de descarga con algún gas, conéctalos a la fuente de poder, en un laboratorio oscurecido y observa la luz emitida a través del espectroscopio. Podrás observar unas líneas de colores.

¿Cómo es la emisión de luz proveniente de átomos excitados?

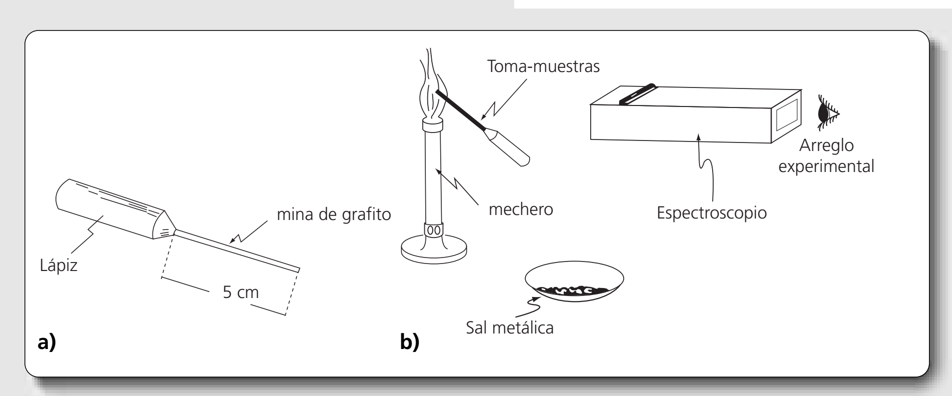


Figura 12.30
Portador de muestras.

Modelo atómico de Bohr

La forma más lógica de acomodar un núcleo y electrones alrededor del mismo es con órbitas, al igual que ocurre en los sistemas planetarios. El modelo planetario del átomo coloca al núcleo en el centro y a los electrones alrededor dando vueltas en órbitas bien definidas. Sin embargo, este modo de movimiento contradice las leyes básicas del electromagnetismo. Los electrones son partículas cargadas (a diferencia de los planetas que no tienen carga). El giro de una partícula cargada, como el electrón, la somete a una aceleración. Las leyes del electromagnetismo establecen que toda carga acelerada emite continuamente radiación electromagnética y pierde con ello energía. El electrón girando perdería energía y caería sobre el núcleo. Algo le faltaba al modelo, porque así no podía explicar la existencia de núcleos y electrones girando.

Niels Bohr (figura 12.16) en 1913, cuando sólo tenía 27 años, propuso un modelo que permitía explicar perfectamente el espectro de emisión del hidrógeno. Lo que hizo fue juntar el modelo planetario con la idea de la cuantización de la energía. Las bases del modelo de Bohr fueron las siguientes:

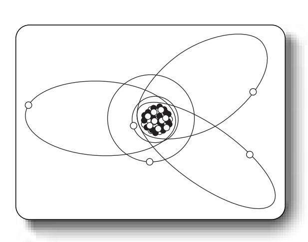


Figura 12.31
Modelo planetario del átomo.

a) Los electrones en los átomos sólo presentan ciertos estados energéticos estables. Así, no cualquier órbita del modelo planetario estará permitida para el electrón. Al aplicar la teoría cuántica de Planck, Bohr encontró que sólo las órbitas que satisfacen que la distancia entre núcleo y electrón vale

$$r = 52.9\ n^2 pm$$

eran factibles. En esta ecuación, n es un número entero llamado **número cuántico principal**.

b) Las leyes del electromagnetismo clásico no son del todo válidas en el nivel atómico. Aunque los electrones son partículas cargadas, no emiten radiación en su viaje alre-

dedor del núcleo. Sólo emiten radiación cuando cambian el radio de su órbita de una permitida a otra también permitida.

Con un diagrama energético, Bohr explicó el espectro del hidrógeno como la emisión de luz cuando cambia el número cuántico principal, n, del electrón.

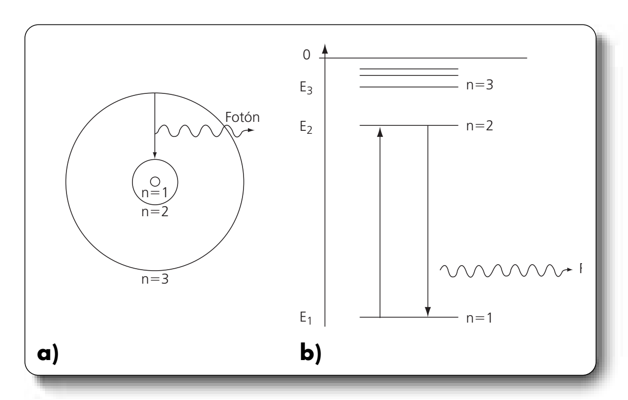


Figura 12.32
Estados energéticos del hidrógeno.

En la figura 12.32 se muestran los estados energéticos del hidrógeno. De acuerdo con el modelo de Bohr, en un átomo estable la energía del estado basal del electrón es E_1. Esa energía es la mínima energía que tiene el electrón, y es como más estable se encuentra. Cuando se le da energía, el electrón pasa a un estado excitado. Al excitarse, su energía sólo puede cambiar a E_2, E_3, E_4, etcétera, pero nunca a un valor intermedio entre éstos. Cuando el electrón baja de nivel energético, su energía disminuye también de esa forma, y emite luz (es decir, emite un fotón con una energía $\Delta E = -h\nu$. El signo menos viene de que la energía que pierde el átomo es la que gana el fotón).

De acuerdo con este modelo, el electrón sólo puede ocupar ciertas órbitas, con radios específicos. El menor corresponde al que tiene el número cuántico principal, n, igual a 1. El radio de esta órbita es de 52.9 pm. En la figura 12.34 se muestran las cuatro transiciones electrónicas que producen las líneas espectrales del espectro visible del hidrógeno.

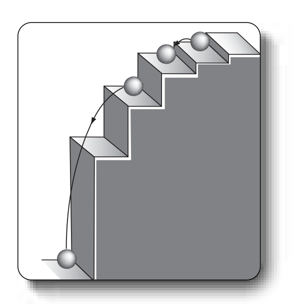


Figura 12.33
Analogía mecánica del proceso de emisión. La partícula puede quedarse en los escalones, pero no entre ellos.

El **modelo atómico de Bohr** establece:

- La energía del electrón en el átomo está cuantizada, es decir, no puede adoptar cualquier valor.
- La emisión y absorción de luz por los átomos se explica por el tránsito del electrón entre dos de los estados energéticos permitidos.
- Existe un estado de mínima energía llamado estado basal.
- El radio de la órbita más pequeña es 52.9 pm. El núcleo es diez mil veces más pequeño que el átomo.
- El número cuántico principal es suficiente para especificar la órbita del electrón y su energía. Si n crece, el electrón gira más lejos del núcleo y con mayor energía.

Para calcular el valor de la energía de cada uno de los electrones en cada una de las órbitas permitidas, Bohr utilizó argumentos electrostáticos y las leyes de Newton para el movimiento. Con esto mostró que la energía que tiene un electrón en un átomo de hidrógeno es

$$E_n = -R_H\left[\frac{1}{n^2}\right]$$

RH es la constante de Rydberg[1] y tiene un valor de 2.18×10^{-18} J. El número n es el número cuántico principal. El signo negativo de la ecuación es producto de una convención arbitraria, y significa que el electrón en el átomo tiene una energía menor que el electrón libre, cuando n tiende a infinito y el electrón está muy alejado del núcleo. El estado

[1] Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco. Su mayor contribución a la física fue el estudio de las líneas espectrales de los elementos.

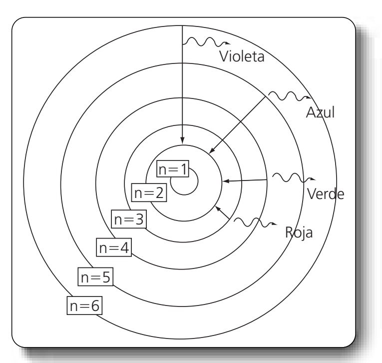


Figura 12.34
Modelo de Bohr y líneas espectrales. Los radios de las órbitas no están a escala.

de mínima energía del sistema, o el estado que tiene la energía más negativa, se alcanza cuando $n = 1$. Este estado es el llamado estado basal.

La ecuación anterior se puede aplicar al proceso de absorción de energía por el átomo de hidrógeno. Supongamos que el electrón ha sido excitado a un estado con $n = n_f$. Para que un electrón pase del nivel n_i al nivel n_f, necesita ganar energía. Esa energía es una energía de excitación, y puede calcularse de la siguiente forma:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

$$E_f = -R_H\left[\frac{1}{n_f^2}\right] \qquad E_i = -R_H\left[\frac{1}{n_i^2}\right]$$

Por lo tanto,

$$\Delta E = \left(-R_H\left[\frac{1}{n_f^2}\right]\right) - \left(R_H\left[\frac{1}{n_i^2}\right]\right)$$

$$\Delta E = R_H\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right]$$

En esta ecuación, n_i siempre es menor que n_f, porque el proceso es el de transferir un electrón del estado basal al estado excitado, o sea, de un nivel de menor energía a uno de mayor. Cuando el sistema absorbe energía, $n_i < n_f$, el término entre paréntesis es positivo y ΔE también es positiva. El valor que resulta de esta operación es la energía que hay que proporcionarle a un átomo para que el electrón pase de un estado de menor energía a uno de mayor.

El electrón también puede pasar a un estado de menor energía. En este caso el átomo perderá energía y habrá una emisión de luz. La energía perdida por el átomo durante la emisión es la que gana el fotón, por lo que en la emisión

$$\Delta E_{\text{átomo}} = R_H\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right]$$

$$\Delta E_{\text{fotón}} = h\nu = -\Delta E_{\text{átomo}}$$

Un fotón se emite cuando $n_i > n_f$, porque se pasa de un nivel de mayor energía a uno de menor. De acuerdo con la ecuación el término entre paréntesis es negativo, y $\Delta E_{\text{fotón}}$ también es negativa. El átomo pierde energía, el fotón la gana. Durante la transición de un nivel de mayor energía a uno de menor se emite un fotón con una frecuencia ν y una energía hν (ver figura 12.32).

Cada línea del espectro del átomo de hidrógeno corresponde a una transición particular. En la tabla 12.6 se lista la serie de transiciones en el espectro de hidrógeno. Se nombran de acuerdo con sus descubridores.

Tabla 12.7
Series del espectro de emisión del átomo de hidrógeno

Serie	n_f	n_i	Región del espectro
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visible y ultravioleta
Paschen	3	4, 5, 6, ...	Infrarrojo
Brackett	4	5, 6, 7, ...	Infrarrojo

En la figura 12.36 se muestra el tipo de transiciones a las que corresponde cada serie. Así, la serie de Balmer corresponde a transiciones desde cualquier valor de n hasta $n = 2$. La de Lyman llega al estado $n = 1$, la de Paschen a $n = 3$ y la de Brackett a $n = 4$.

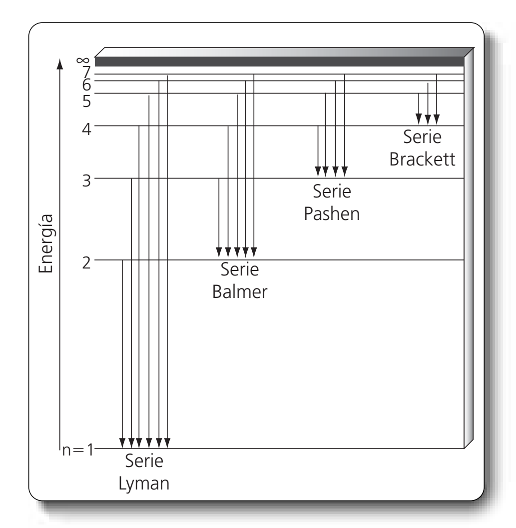
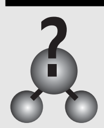


Figura 12.35 Niveles de energía en el átomo de hidrógeno y las series de emisión.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Energía y espectro de emisión

¿Cuál es la longitud de onda (λ) de un fotón emitido durante la transición del estado n = 3 al estado n = 1 en un átomo de hidrógeno? Recuerda que c =νλ, y que c es la velocidad de la luz (3.0 × 10^8 m/s).

Vamos a calcular primero la energía de esta radiación, para lo cual debemos recordar que el cambio de energía del átomo es igual a

$$\Delta E_{\text{átomo}} = -h\nu; \qquad \Delta E_{\text{átomo}} = R_H\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right]$$

y sustituiremos en la primera expresión $\nu = c/\lambda$, e igualaremos ambas para obtener:

$$hc/\lambda = -R_H\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right]$$

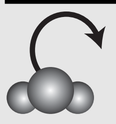
Despejamos λ

$$\lambda = \frac{-hc}{R_H\left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right]}$$ y sustituimos $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js; $c = 3.0 \times 10^8$ m/s;

$R_H = 2.18 \times 10^{-18}$ J; $n_i = 3$ y $n_f = 1$ para obtener:

$$\lambda = \frac{-(6.626 \times 10^{-34}\text{ J s})(3 \times 10^{-8}\text{ m/s})}{2.18 \times 10^{-18}\text{ J}\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2}\right]} = 1.025 \times 10^{-7}\text{ m} = 1025\text{ A°}$$

Con lo cual hemos alcanzado una longitud de onda del ultravioleta de 1025 Å para esta transición de la tercera a la primera órbita de Bohr.



TE TOCA A TI:
Energía y espectros de emisión

a) ¿Cuál es la longitud de onda (λ) de un fotón emitido durante la transición del estado $n = 4$ al estado $n = 2$ en un átomo de hidrógeno?

b) Deduce las expresiones generales que te permiten calcular el cambio de energía ($\Delta E_{\text{átomo}}$) de cada una de las series del espectro de hidrógeno. Como guía te decimos que la expresión para la serie de Lyman es

$$\Delta E_{\text{átomo}} = R_H\left[\frac{1}{n_i^2} - 1\right]$$

Es decir, obtén las expresiones para la serie de Balmer, Paschen y Brackett.

El modelo de Bohr resultó impresionante. Sin embargo, Bohr mismo se apresuró a señalar que su modelo debía interpretarse como un burdo primer intento de modelo atómico, y que no había que tomar con absoluta fidelidad esa imagen del átomo como electrones en órbitas girando cual si fueran planetas alrededor del núcleo.

Bohr no podía describir y explicar sistemas que tuvieran más de un electrón. Con todo, el modelo atómico planetario de Bohr es el fundamento de los modelos atómicos más complejos.

Decíamos con anterioridad que los modelos son útiles o inútiles, y el modelo de Bohr tiene una gran utilidad para explicar espectros de emisión. Con base en este modelo se encontraron otros más elaborados.

Modelo mecánico cuántico del átomo

Conforme avanzan la ciencia y la tecnología, más experimentos se pueden tener y más difícil resulta explicarlos. El modelo del átomo de Dalton sobrevivió bajo un intenso debate por más de cien años, porque explicaba los resultados que se tenían. No todos los científicos de entonces pensaban que los átomos existían, pero aún así, este modelo se utilizó para explicar muchos resultados experimentales y de una u otra manera sobrevivió. Cuando en 1897 se descubre el electrón, el modelo de Dalton deja de tener validez en ciertas cosas, pero no en todas. Recuerda que para todos los cálculos estequiométricos lo que se utiliza es el modelo atómico de Dalton.

Los espectros de emisión se explicaron al inicio y parcialmente con el modelo de Bohr. Como quedaban cosas sin resolver, el modelo del átomo tuvo que ampliarse y complicarse. Así, surge el modelo mecánico cuántico del átomo.



Figura 12.36
Erwin Schrödinger (1887-1961) físico austríaco, padre de la mecánica cuántica moderna. Recibió el Premio Nobel de Física en 1933.

En 1926, Erwin Schrödinger propone un modelo para describir la estructura del átomo, que requiere de matemáticas avanzadas para entenderse y resolverse. Schrödinger formuló una ecuación que describe el comportamiento y la energía de partículas submicroscópicas, una ecuación análoga a las leyes de Newton para el movimiento de objetos macroscópicos.

Describir con detalle la ecuación de Schrödinger y los postulados en los que se basa está más allá de los objetivos de este libro. Por esta razón, aquí solamente describiremos las consecuencias del modelo, para que más adelante, en algún curso avanzado de estructura de la materia, puedas entender y desarrollar el modelo por ti mismo.

En el modelo actual de la estructura atómica, los electrones no circulan en órbitas, pues no son partículas en el sentido clásico, sino que aceptan así mismo una descripción ondulatoria. La ecuación de Schrödinger incorpora el comportamiento de las partículas en términos de su masa (m) y en términos de un comportamiento ondulatorio a través de una función de onda (ψ, psi). La función de onda depende de la posición en el espacio de las partículas.

Los electrones en este modelo no siguen trayectorias bien definidas, y sólo podemos tener una información probabilística de su posición. En este modelo sólo podemos conocer la probabilidad de que el electrón se encuentre aquí o allá. Nada más. La probabilidad de encontrar al electrón en una cierta región del espacio es proporcional a la función de onda elevada al cuadrado (ψ^2).

En el modelo mecánico cuántico del átomo las órbitas de Bohr se sustituyen por orbitales. Los **orbitales atómicos** se pueden pensar como la función de onda de un electrón en un átomo. Cuando se dice que un electrón está en un cierto orbital, significa que la probabilidad de encontrar al electrón en el espacio está descrita por la función de onda elevada al cuadrado.

> Los **orbitales atómicos** se pueden pensar como la función de onda de un electrón en un átomo.

En el modelo mecánico cuántico del átomo se necesitan tres números cuánticos para describir a los orbitales; es decir, se necesitan tres números cuánticos para describir la distribución de los electrones en el átomo. Estos números se derivan de la solución matemática de la ecuación de Schrödinger.

El primer número cuántico es el **número cuántico principal** (n), el mismo que aparece en el modelo de Bohr. Este número tiene valores enteros positivos, no puede ser cero, y define lo que llamamos el nivel.

El segundo número cuántico se llama el **número cuántico azimutal** (l) y define la forma de cada orbital. El valor de l depende del valor de n. Para un valor dado de n, l puede valer desde 0 hasta $n - 1$. Los números cuánticos n y l nunca pueden ser iguales. A los valores de l se les suele asignar una letra específica para nombrarlos, como se observa en la tabla 12.8. Así, cuando l es igual a 0 decimos que tenemos un orbital tipo s.

Tabla 12.8
Nombre que se le da a los orbitales, dependiendo del valor del número cuántico l.

l	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	s	p	d	f	g	h

El tercer número cuántico es el **número cuántico magnético** (ml) y describe la orientación del orbital. Su valor depende de l. Para cada valor de l, ml puede ser desde ($-l$) hasta (l) y también puede ser cero. En la tabla 12.9 se resumen los valores posibles de ml para ciertos valores de l como ejemplos.

Tabla 12.9
Relación de los posibles valores de m_l con los valores de l.

Valor de l	0	1	2
Posibles valores de m_l	0	−1, 0, 1	−2, −1, 0, 1, 2

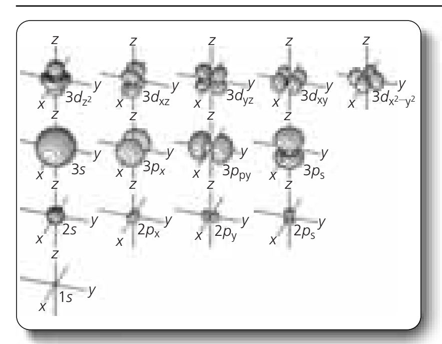


Figura 12.37
Orbitales y probabilidad. Se muestran las figuras que engloban el 90% de probabilidad para el electrón del átomo de hidrógeno, según ocupe distintos orbitales.

Con estos tres números cuánticos se define el orbital. En la figura 12.38 se muestran las superficies que engloban el 90% de probabilidad para el electrón del átomo de hidrógeno, según ocupe los distintos orbitales 1s, 2s, 2p, 3s, 3p y 3d. (Ver figura 12.38).

Además de estos tres números cuánticos hay otro que es propio del electrón, conocido como el **número cuántico de espín** (m_s). Este número cuántico es necesario para representar las pro-

piedades magnéticas de las sustancias. Experimentalmente se observó que el espectro de emisión del átomo de hidrógeno cambiaba cuando se le ponía dentro de un campo magnético. Estos cambios se explicaron al decir que el electrón presenta un giro sobre su propio eje, igual que la Tierra, y al hacerlo genera un dipolo magnético. El electrón puede tener dos giros distintos, por lo que el número cuántico de espín puede tener tan solo dos valores, $^1/_2$ ó $-^1/_2$. El espín se representa con flechas. Un espín $^1/_2$ será una flecha para arriba, ↑. El espín igual a $-^1/_2$ será una flecha hacia abajo, ↓. Desde 1930 se sabe que el espín no es el giro del electrón, es un efecto cuántico relativista.

Resumimos los valores que toman los números cuánticos para el átomo de hidrógeno:

$$n = 1, 2, 3, 4, ...$$

$$l = 0, 1, ..., n-1$$

$$m = -l, -l + 1, ..., 0, ... l-1, l$$

$$m_s = +^1/_2, -^1/_2$$

Una regla fundamental en el modelo mecánico cuántico es la que establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. Si dos electrones tienen el mismo valor de *n*, *l* y *ml*, y por lo mismo se encuentran en el mismo orbital, entonces tienen que tener distinto valor de espín. En otras palabras, dos electrones pueden ocupar el mismo orbital, sólo si tienen espines opuestos. Esto se conoce como el **principio de exclusión de Pauli**. En cada orbital, es decir, para cada combinación posible de n, l y ml, tendremos la posibilidad de tener dos electrones, uno con espín $^1/_2$ y el otro con espín $-^1/_2$.

El **principio de exclusión de Pauli** establece que en un átomo no habrá dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales

En la tabla 12.10 se muestran ejemplos de diversos números cuánticos y la relación que guardan entre los cuatro.

Tabla 12.10
Relación entre los cuatro números cuánticos

Valor de *n*	**1**	**2**		**3**		
Valor de l	0	0	1	0	1	2
Tipo de orbital	s	s	p	s	p	d
Valores de m_l	0	0	−1, 0, 1	0	−1, 0, 1	−2,−1, 0, 1, 2
Valores de m_s	$^1/_2, ^{-1}/_2$	$^1/_2, ^{-1}/_2$	$^1/_2, ^{-1}/_2$	$^1/_2, ^{-1}/_2$	$^1/_2, ^{-1}/_2$	$^1/_2, ^{-1}/_2$

En el modelo mecánico cuántico del átomo, los electrones se distribuyen en orbitales. Los orbitales se definen con tres números cuánticos que son n, l y ml. Además, hay un número cuántico del electrón que es el espín, m_s.

En un orbital s, de acuerdo con la tabla, puede haber dos electrones con espines contrarios. En cada orbital p cabrán dos electrones con espines contrarios. Hay tres orbitales p, cada uno con un valor distinto de ml, por lo que en los orbitales p hay hasta un total de seis electrones. En los cinco orbitales d cabrán diez electrones en total, cinco tendrán un espín y los otros cinco el espín contrario. Los electrones en los distintos orbitales se representan de la siguiente forma:

↑↓

$1s^2$

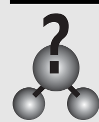
↑↓	↑↓	↑↓

$2p^6$

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

$3d^{10}$

Cada cuadro es un orbital en el que puede haber dos electrones con espines contrarios.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Números cuánticos

1. Para *n* igual a 3, escribe todas las posibles combinaciones de los tres números cuánticos *n*, *l* y *ml*.
De acuerdo con las reglas, cuando $n = 3$, *l* puede ser 0, 1 y 2. El valor de *ml* en este último caso es −2, −1, 0, 1 o 2. Todas las posibles combinaciones son:

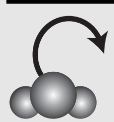
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3
l	0	1	1	1	2	2	2	2	2
ml	0	−1	0	1	−2	−1	0	1	2

En total son 9 posibles combinaciones, cuando *n* es igual a 3.

2. Lista los valores de *n*, *l* y m_l para un orbital 4d.
El número 4 indica el valor de *n*. Como es un orbital tipo *d*, el valor de l es igual a 2. El número cuántico *ml* puede ser cualquier valor entero entre −2 y 2.

3. Para *n* igual a 3, y *l* igual a 1, escribe todas las posibles combinaciones de los cuatro números cuánticos *n*, *l*, m_l y m_s.
De acuerdo con las reglas, cuando $n = 3$ y $l = 1$, *ml* puede ser −1, 0 y 1. Para cada orbital tenemos dos valores de m_s posibles, $^1/_2$ y $-^1/_2$. En la tabla se resumen todas las posibles combinaciones. En total hay 6 electrones en los orbitales 3p, cuando $n = 3$ y $l = 1$.

N	3	3	3	3	3	3
l	1	1	1	1	1	1
m_l	−1	−1	0	0	1	1
m_s	$^1/_2$	$-^1/_2$	$^1/_2$	$-^1/_2$	$^1/_2$	$-^1/_2$



TE TOCA A TI:
Números cuánticos

1. Para *n* igual a 2, escribe todas las posibles combinaciones de los tres números cuánticos *n*, *l* y m_l.
2. Para *n* igual a 4, escribe todas las posibles combinaciones de los tres números cuánticos *n*, *l* y m_l.
3. ¿Cuál es la relación entre el número cuántico principal y el número de posibles combinaciones de *n*, *l* y m_l?
4. Lista los valores de *n*, *l* y *ml* para los siguientes orbitales: 4p, 5d y 7s.
5. Para *n* igual a 3, y *l* igual a 2, escribe todas las posibles combinaciones de los cuatro números cuánticos *n*, *l*, m_l y m_s.

El principio de construcción progresiva

Nos enfrentaremos a la construcción de la estructura electrónica de los átomos más allá del hidrógeno; es decir, de los átomos polielectrónicos. Para ello, supondremos que los orbitales que son válidos para el átomo de hidrógeno son aplicables también en los otros átomos.

Una vez que se tienen los orbitales en la mano, hay que decidir en cuál empezamos a poner los electrones y cómo continuamos acomodándolos. Los electrones ocuparán en primer lugar los orbitales que tengan menor energía. En la figura 12.39 se muestran los niveles de energía de distintos orbitales. El valor de la energía depende de n y de l. Los electrones ocuparán primero el orbital 1*s*, después el 2*s*, a continuación el 2*p* y así sucesivamente. Al orden que se sigue para llenar a los orbitales se le conoce como el **principio de construcción progresiva.**

Figura 12.38 Diagrama de energía de los orbitales

> El **principio de construcción progresiva** establece el orden en que se tienen que llenar los orbitales. Este es un orden de energía. Los orbitales con menor energía se llenarán primero.

En la figura 12.40 se muestra el orden en el que deben llenarse los orbitales. Empiezas con el orbital 1*s* y sólo tienes que seguir la dirección de las flechas para saber cuál sigue. Cuando el orbital 1*s* está lleno, sigue el 2*s*. Cuando el orbital 2*s* está completo, sigue el 2*p*. Sólo cuando el orbital 2*p* esté completo podremos empezar a poner electrones en el orbital 3*s* y así sucesivamente.

Desde 1921, Bohr propuso el principio de construcción progresiva o principio de "Aufbau", que en resumen establece:

- La configuración electrónica de un átomo con Z protones y electrones se obtiene añadiendo un electrón adicional a la configuración del átomo con Z−1 protones y electrones.
- Al añadir el electrón adicional, hay que considerar el orden de llenado de los niveles energéticos atómicos, que es:
- Se ocupan primero los niveles con menor suma de $n + l$
- Si tienen igual $n + l$, primero se ocupa aquel con menor n.
- El número de electrones que caben en cada nivel está dado por la expresión $2(2l + 1)$.

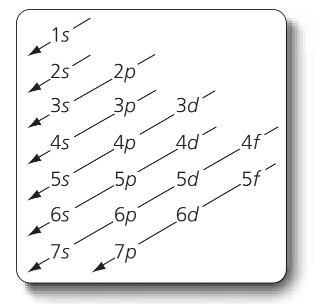


Figura 12.39 Esquema del principio de construcción progresiva de la configuración electrónica.

Configuraciones electrónicas

Los cuatro números cuánticos nos permiten clasificar completamente a cualquier electrón en cualquier orbital. Por ejemplo, los cuatro números cuánticos de un electrón en un orbital 3*s* son $n = 3$, $l = 0$, $m_l = 0$ y $m_s = {}^1/_2$ o $-{}^1/_2$. Esto se puede simplificar al escribir entre paréntesis los cuatro números (n, l, m_l, m_s). En nuestro ejemplo anterior sería (3, 0, 0, ${}^1/_2$) o (3, 0, 0, $-{}^1/_2$). Es importante notar que el valor de m_s no afecta la energía, ni la forma, ni la orientación del orbital, porque es un número cuántico propio del electrón, pero sí indica cómo se arreglan los electrones en el átomo, por lo que es importante incluirlo en la descripción de los electrones en el átomo.

Con los cuatro números cuánticos se define **configuración electrónica**. La configuración electrónica es la forma en que se distribuyen los electrones en cada átomo.

> La **configuración electrónica** indica cómo están distribuidos los electrones en los distintos orbitales atómicos. De su distribución en el átomo depende el comportamiento de los electrones.

En cada átomo reconocemos cuántos electrones hay que acomodar porque sabemos el número atómico. Recuerda que el número atómico es igual al número de protones que tiene el núcleo. Como los átomos son neutros, el número de protones (con carga positiva) es igual al número de electrones (con carga negativa). Por tanto, con el número atómico sabemos cuántos electrones tiene un átomo.

Para acomodar a los electrones en el átomo ya tenemos los orbitales (se definen con n, l y m_l) y ya sabemos que podemos colocar dos electrones en cada orbital, siempre y cuando tengan espines contrarios. Además conocemos el orden en el que se deben llenar los orbitales.

Para el hidrógeno, (Z = 1), y el helio (Z = 2) tenemos uno y dos electrones respectivamente, que acomodaremos en el primer orbital, el 1s,

Hidrógeno	Helio
↑	↑↓
$1s^1$	$1s^2$

Para el litio, (Z = 3) tenemos tres electrones, que acomodaremos en los primeros orbitales, el 1*s* y el 2*s*

↑↓	↑
$1s^2$	$2s^1$

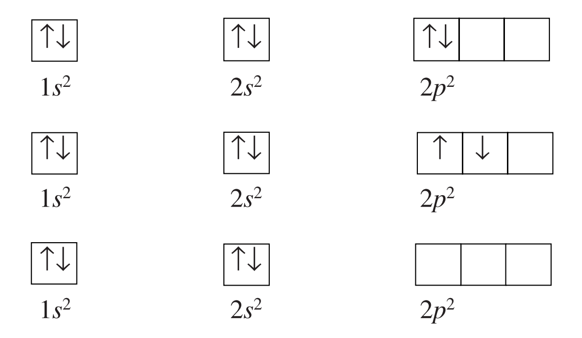
En el berilio (Z = 4) hay cuatro electrones, que acomodaremos en los primeros orbitales, el 1s y el 2s,

↑↓	↑↓
$1s^2$	$2s^2$

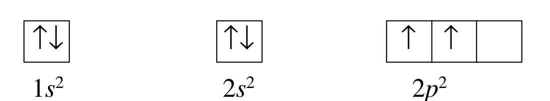
Con el boro (Z = 5) se comienzan a llenar los orbitales 2p,

↑↓	↑↓	↑
$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$

El carbono (Z = 6) tiene seis electrones. Para acomodarlos en los orbitales 1*s*, 2*s* y 2*p* tenemos tres posibles combinaciones,

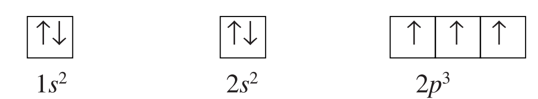


Para establecer cuál es la mejor tenemos que determinar cuál es la más estable. La respuesta está en la **regla de Hund** que establece que el mejor arreglo es el que tiene mayor número de electrones con espines paralelos. Primero se ponen los electrones con un espín y cuando ya están todos colocados se ponen los del espín contrario. De esta forma, la configuración más estable para el carbono es la última.

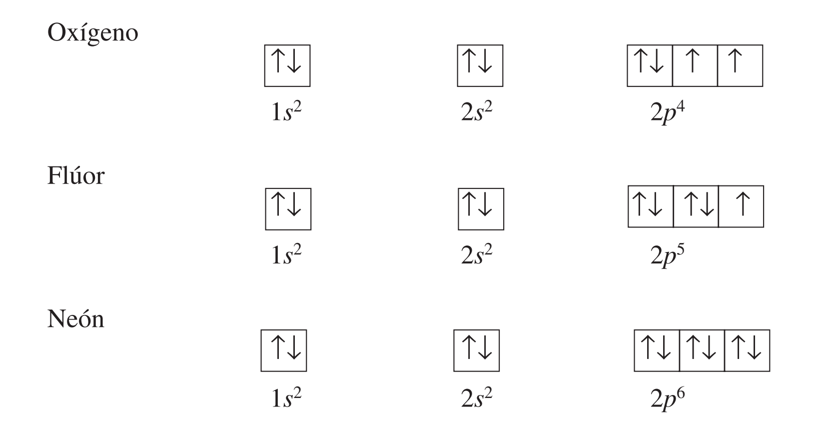


> La **regla de Hund** determina que es más estable tener electrones con espines paralelos que electrones con espines contrarios.

El elemento que sigue en la tabla periódica es el nitrógeno (Z = 7). Su configuración electrónica es $1s^22s^22p^3$, y de acuerdo con la regla de Hund los tres electrones en los orbitales p tienen espines paralelos,



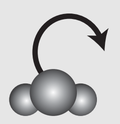
El oxígeno, (Z = 8), el flúor (Z = 9) y el neón (Z = 10) tienen las siguientes configuraciones electrónicas



Experimentalmente se reconoce que hay distintas configuraciones electrónicas porque los átomos se comportan de manera peculiar cuando se les somete a la acción de un campo magnético. Cuando los átomos tienen electrones desapareados, lo que significa que hay electrones en orbitales que no tienen pareja con espín contrario en el mismo orbital, se dice que son paramagnéticos. Por otro lado, si los electrones están apareados, es decir, todos los orbitales tienen dos electrones con espines contrarios, se les llama diamagnéticos. De los ejemplos anteriores, el helio, el berilio y el neón son diamagnéticos, y todos los demás son paramagnéticos. Las sustancias paramagnéticas son atraídas por un imán, mientras que las diamagnéticas son repelidas.

> Las reglas generales para escribir **configuraciones electrónicas** son las siguientes:
>
> - Para cada valor de n, hay n valores de l. Por ejemplo, si $n = 2$, hay dos valores posibles de l, que son 0 y 1.
> - Para cada valor de l hay $2l + 1$ orbitales. Por ejemplo, si $l = 1$ hay 3 orbitales (los 3 orbitales p).
> - No se pueden colocar más de dos electrones en cada orbital. Por tanto, el número máximo de electrones en cada tipo de orbital es dos veces el número de orbitales de ese tipo que existen. Por ejemplo, en los tres orbitales p hay seis electrones.

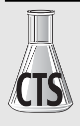
- El principio de construcción progresiva indica el orden en el que se llenan los orbitales.
- La regla de Hund indica cómo se acomodan los electrones en cada tipo de orbital. De acuerdo con esta regla, el arreglo con espines paralelos es preferido sobre el arreglo con espines contrarios.



TE TOCA A TI:
Configuraciones electrónicas

1. Escribe la configuración electrónica de los átomos del tercer periodo de la tabla periódica (Na − Ar). Indica en cada caso si son diamagnéticos o paramagnéticos.

2. Escribe cuatro números cuánticos posibles para cada uno de los siguientes electrones:
a) $4d^1$
b) $3d^1$
c) $5p^1$



CTS Tecnológico:
El disco compacto

Los discos para escuchar música ya no son como eran antes, son mucho mejores. Nosotros (los mayores de 30 años) escuchábamos discos de plástico que se rayaban y además tenían un sonido que no era ni mucho menos como el que escuchas ahora en los discos compactos. Cuando el disco se rayaba repetía una, y otra, y otra vez la misma frase, y podía seguir así si uno no lo quitaba. Ahora los discos compactos se escuchan con un láser.

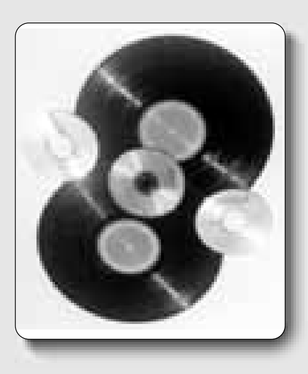


Figura 12.40
Los discos de ahora son mucho mejores que los de antes

La palabra láser es un acrónimo de *light amplification by stimulated emission of radiation*. Se descubrió en 1960 y desde entonces se ha utilizado en diversas aplicaciones. El láser es un tipo especial de emisión. Cada láser tiene una longitud de onda única y específica. Se pueden construir láseres con distintas longitudes de onda que van desde el infrarrojo al ultravioleta pasando por el visible, pero cada láser en particular sólo tendrá una longitud de onda específica.

El láser de rubí fue el primero conocido. Contiene Al_2O_3, en el cual algunos iones Al^{+3} se han reemplazado por iones Cr^{+3}. En el láser, con una lámpara se excitan los átomos de cromo a niveles de energía más altos. Los átomos excitados son inestables, por lo que en un momento dado alguno de ellos regresará a su estado basal, emitiendo un fotón en este caso en la región roja del espectro. El fotón va y viene muchas veces entre espejos que forman el tubo del láser. Este fotón estimula la emisión de fotones de otros átomos de cromo, que tendrán exactamente la misma longitud de onda que el fotón original. Los fotones a su vez estimulan a otros átomos y así sucesivamente.

Los láseres tienen una longitud de onda precisa y conocida, con lo cuál tienen una energía precisa y conocida. Su alta intensidad y la facilidad para enfocar el rayo del láser lo hacen versátil en diversas aplicaciones, como la cirugía y el grabado de los discos.

Los discos compactos guardan la información igual que lo hace una computadora. Durante el grabado de la música, el sonido se convierte en una serie de números o dígitos. Los dígitos son cero o uno. En el disco

compacto, el cero se guarda como un pequeño agujero en la superficie y el uno se guarda como un área que no tiene agujero.

El disco compacto se escucha con un láser, que sigue e identifica las zonas que tienen agujeros de las que no los tienen. El láser se refleja en las áreas que no tienen agujero pero pasa a través de las que sí lo tienen. Un detector de luz reconoce sólo las señales reflejadas y de esta forma se reconstruye el voltaje original. Nuestro oído sólo reconoce señales analógicas. La señal eléctrica digital del disco compacto tiene que convertirse en una señal electrónica analógica para que podamos escucharla. La señal se manda al amplificador donde se convierte en ondas de sonido que podemos escuchar. El sonido reconstruido es casi idéntico al sonido original.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Masas atómicas

1. Con los datos de la tabla 12.1, calcula la masa atómica promedio ponderada del oxígeno.

2. Para el boro toma los datos de los isótopos estables de la tabla 12.1 y calcula la masa atómica promedio ponderada del boro.

Energía de amarre y defecto de masa

3. A partir de los datos de la tabla 12.1 para el núclido del oxígeno-16, calcula su energía de amarre por nucleón.

4. En el decaimiento alfa del polonio-208, las masas atómicas que participan son:

$$^{208}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{204}_{82}\text{Pb}$$

$$\text{Masa atómica del polonio-208} = 207.9813 \text{ uma}$$

$$\text{Masa atómica del plomo-204} = 203.9730 \text{ uma}$$

$$\text{Masa atómica de partícula alfa} = 4.0026 \text{ uma}$$

Con estos datos calcula la energía de amarre de la partícula alfa al núcleo del polonio-208.

5. Escribe la reacción de formación de una partícula alfa a partir de dos protones y dos neutrones. Calcula el defecto de masa, en uma, para la formación de una partícula alfa. ¿Cuánta energía en J se obtiene al formar un mol de partículas alfa?

6. Utiliza los valores de energía de amarre de la Tabla 12.5 para calcular el defecto de masa en la formación de cada núclido de los mencionados en la tabla.

7. Utiliza los valores de la figura 12.3 para calcular el defecto de masa en la formación de cada núclido de los mencionados en la ilustración.

8. La masa atómica del itrio-127 es 126.9004 uma. Calcula la energía de amarre de este núcleo. Considera que la masa del protón es 1.007825 uma y la del neutrón 1.008665 uma.

9. Calcula la energía de amarre del bismuto-209, cuya masa atómica es 208.9804 uma.

10. La masa atómica del flúor-19 calculada a partir del número de electrones, protones y neutrones que contiene es 19.15708 uma. La masa atómica medida para el flúor -19 es 18.9984 uma. Con estos datos calcula la energía de amarre para el flúor -19.

Emisiones radioactivas y tipos de decaimiento

11. Balancea las siguientes reacciones nucleares, e identifica a la especie desconocida

a) $^{230}_{90}\text{Th} \rightarrow x + {}^{226}_{88}\text{Ra}$
b) $^{27}_{12}\text{Mg} \rightarrow x + {}^{0}_{-1}\beta$
c) $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + x \rightarrow {}^{230}_{90}\text{Th} + \text{Y}$
d) $^{35}_{16}\text{S} \rightarrow x + {}^{0}_{-1}\beta$
e) $^{40}_{19}\text{K} \rightarrow x + {}^{0}_{-1}\beta$
f) $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow x + {}^{4}_{2}\text{He}$

g) $^{37}_{18}Ar + ^{0}_{-1}\beta \rightarrow x$
h) $x + ^{0}_{-1}\beta \rightarrow ^{55}_{25}Mn$
i) $^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow x + ^{1}_{0}n$
j) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{143}_{54}Xe + 3^{1}_{0}n$

12. La reacción que permitió obtener el neptunio-239 fue la siguiente:

$$^{230}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow + ^{239}_{93}Np + 3_^{0}_{-1}\beta$$

Escribe la reacción de manera abreviada.

13. La reacción que permitió obtener el einstenio-253 fue la siguiente:

$$^{238}_{92}U + 15\ ^{1}_{0}n \rightarrow + ^{253}_{99}Es + 7_^{0}_{-1}n$$

Escribe la reacción de manera abreviada.

14. La reacción que permitió obtener el mendelevio-256 fue la siguiente:

$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow + ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n$$

Escribe la reacción de manera abreviada.

15. Escribe la ecuación balanceada para $^{239}_{94}Pu\ (\alpha,n)\ ^{240}_{95}Am$

16. Escribe la ecuación balanceada para $^{14}_{7}N\ (\alpha,p)\ ^{7}_{8}O$

Ondas y espectro electromagnético

17. Calcula la longitud de onda (en metros) de una onda electromagnética cuya frecuencia es 5×10^7 Hz. Calcula la energía asociada a esta radiación.

18. ¿A qué longitud de onda (en nanómetros) corresponden 7×10^{15} Hz?, ¿A qué frecuencia (en hertz) corresponden 600 nm?

19. Un fotón tiene una longitud de onda de 450 nm. Calcula la energía del fotón en joules.

20. ¿Cuál es la longitud de onda, en nanómetros, de la radiación cuya energía es 3.0×10^3 kJ/mol? ¿Cuál es la frecuencia?¿En qué región del espectro se encuentra esta radiación?

21. Calcula la energía asociada con la radiación de los rayos gamma, de los rayos X, de la luz ultravioleta, de la zona de infrarrojo, de las microondas y de las ondas de radio. Busca la información que necesites

Modelo de Bohr

22. ¿Cuál es la longitud de onda (λ) de un fotón emitido durante la transición del estado n = 5 al estado n = 1 en un átomo de hidrógeno?

23. Considera los siguientes niveles de energía para un átomo hipotético:

$$-0.5 \text{ x } 10^{-19} \text{ J},\ -50 \times 10^{-19} \text{ J},\ -5 \times 10^{-19} \text{ J y } -1.5 \times 10^{-19} \text{ J}$$

a) Acomódalos en un diagrama de energías.
b) Calcula la longitud de onda del fotón necesario para excitar al electrón del primer nivel al último.
c) Calcula la energía necesaria para excitar un electrón del segundo nivel al último.
d) Cuando el electrón pasa del cuarto nivel al segundo se produce una emisión. Calcula la frecuencia del fotón emitido en este proceso.
e) Calcula la frecuencia del fotón emitido durante todos los procesos de emisión posibles en este ejemplo.

24. Explica, ¿por qué los elementos producen un color característico cuando emiten fotones?

25. Un electrón en el átomo de hidrógeno pasa del nivel n_j al nivel $n = 2$. Si el fotón emitido durante esta transición tiene una longitud de onda de 450 nm, ¿cuál es el valor de n_j?

26. Calcula la diferencia de energía (en joules) entre dos fotones cuyas longitudes de onda son 600.0 nm y 600.7 nm.

27. Explica cuáles son las deficiencias del átomo de Bohr.

Modelo mecánico cuántico del átomo

28. ¿Cuál de los cuatro números cuánticos (n, l, m_l y m_s) determina:
a) la energía del electrón en el átomo de hidrógeno;
b) el tamaño del orbital;
c) la forma del orbital;
d) la orientación en el espacio del orbital.

29. Para $n = 3$, escribe todas las posibles combinaciones de los tres números cuánticos n, l y m_l.

30. Para $n = 7$, escribe todas las posibles combinaciones de los tres números cuánticos n, l y $\mathrm{m_l}$.

31. Lista los valores de n, l y ml para los siguientes orbitales: 4*s*, 5*f* y 9*d*.

32. Para $n = 4$, y $l = 3$, escribe todas las posibles combinaciones de los cuatro números cuánticos n, l, m_l y m_s.

33. ¿Cuántos electrones pueden estar en todos los orbitales que tienen el mismo número cuántico principal n?

34. Determina el número máximo de electrones que pueden estar en los siguientes subniveles: 4*s*, 3*p*, 5*f*, 6*d* y 3*d*.

35. Indica el número total de electrones en orbitales *p* que hay en:
a) el átomo de nitrógeno (Z = 7);
b) el átomo de cesio (Z = 55);
c) el átomo de bromo (Z = 35);
d) el átomo de plata (Z = 47)

36. Ordena de mayor a menor energía los siguientes orbitales:
a) 3*s*, 3*p* o 3*d*;
b) 3*s* o 4*s*;
c) 4*s* o 4*d*;
d) 1*s* o 2*s*;
e) 4*f*, 5*s* o 4*d*.

37. Escribe la configuración electrónica de los átomos del cuarto período de la tabla periódica ($K - Kr$). Indica en cada caso si son diamagnéticos o paramagnéticos.

38. Escribe cuatro configuraciones electrónicas de diferentes estados basales que sean INCORRECTAS y explica porqué no son posibles.

39. Escribe correctamente las configuraciones electrónicas que escribiste en la pregunta anterior. Escribe los cuatro números cuánticos para cada uno de los electrones.

40. Escribe la configuración electrónica del boro B(Z = 5) e indica en un diagrama de energía la posición relativa de los diferentes orbitales atómicos que intervienen. Indica si este átomo es diamagnético o paramagnético.

41. Escribe cuatro números cuánticos posibles para los electrones de valencia del nitrógeno y explica el principio de máxima multiplicidad.

42. Explica el principio de afbau o de construcción. Escribe la configuración electrónica del Na, Be, N, y Ca.

43. Escribe la configuración electrónica de todos los elementos de la familia del carbono, de todos los de la familia de los halógenos y de todos los gases nobles.

44. Marca las similitudes y las diferencias que existen en las configuraciones electrónicas de los elementos de una misma familia. Marca las similitudes y diferencias que existen entre las configuraciones electrónicas de elementos de familias distintas y un mismo período. Relaciona las similitudes y las diferencias con la información que tienes sobre la invención de la tabla periódica.

45. Determina el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos:
a) $n = 3$, $m_s = 1/2$
b) $n = 2$, l = 1
c) $n = 4$, l = 2
d) $n = 5$, l = 0
e) $n = 3$, ml = −1

BIBLIOGRAFÍA

Bunge, M., *Teoría y realidad,* Ediciones Ariel, Barcelona, 1972.

Chang, R., 6ª Edición. Chemistry. McGraw Hill, 1998. Estados Unidos de Norteamérica.

Cruz, D., Chamizo, J.A., Garritz, A. *Estructura atómica. Un enfoque químico.* Pearson Educación, México, 2002.

Flores, J.; Menchaca, A., La gran ilusión IV. La fusión fría, Fondo de Cultura Económica, 1992. Colección "La ciencia para todos" número 110. México. ISBN 968-16-3946-4

Garritz, A. Chamizo, J.A., Química, Pearson-Addison Wesley-Longman.1994. Estados Unidos de Norteamérica.

Garritz, A. et al., *33 Prácticas de Química,* Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica. 1991. México.

Hewitt, P., *Física conceptual*. Pearson-Addison Wesley-Longman. 1999. México.

CAPÍTULO 13

Propiedades periódicas



TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: El tamaño de los átomos

Para conocer el tamaño de las cosas basta con medirlas. Así sabes tu estatura, tu peso, la medida de tu pie, el tamaño de un automóvil y el de una casa. Pero, para los átomos, ¿cómo se puede medir su tamaño? ¿Basta con tener el instrumento de medida adecuado? Analicemos nuestro modelo atómico.

En el capítulo anterior estudiamos que en este modelo, sólo podemos conocer la probabilidad de que el electrón se encuentre aquí o allá. Nada más. En el modelo mecánico cuántico del átomo, las órbitas de Bohr se sustituyen por orbitales. Los **orbitales atómicos** se pueden pensar como la función de onda de un electrón en un átomo. Cuando se dice que un electrón está en cierto orbital, significa que la probabilidad de encontrar al electrón en el espacio, está descrita por esa función de onda elevada al cuadrado. Con este modelo hablamos de una nube de electrones alrededor del núcleo y de la probabilidad de encontrarlos en algún lugar. Los electrones pueden estar en cualquier lugar del espacio, pero es más probable que se encuentren cerca del núcleo.

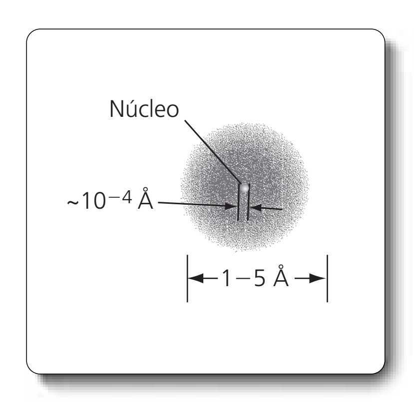


Figura 13.1 Nube electrónica alrededor del núcleo. No se ve claramente donde acaba, ¿o sí?

Para saber el tamaño de los átomos necesitamos conocer el espacio que ocupa el núcleo y el espacio que ocupan los electrones. Es necesario conocer dónde está el límite, dónde comienza y dónde termina cada átomo para entonces medir su tamaño. Si solamente conocemos la probabilidad de encontrar al electrón ¿cómo podemos reconocer dónde termina el átomo para luego medir su tamaño? ¿Se puede medir el tamaño de los átomos o es algo imposible de determinar? ¿Es importante conocer el tamaño de los átomos? Sí lo es, ¿pero cómo hacemos para determinarlo?



Figura 13.2
Las propiedades de los elementos exhiben tendencias que se pueden observar. Por ejemplo, el sodio y el potasio. Ambos se comportan de manera similar. Los dos reaccionan violentamente cuando se les deja al aire, los dos forman sustancias básicas cuando reaccionan con el agua como el NaOH y el KOH, y los dos forman sales con los halógenos como el NaCl y el KCl.

¿QUÉ CONSECUENCIAS OBSERVABLES TIENE LA CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA?

Muchas propiedades químicas y físicas de los elementos se pueden entender y explicar en términos de la configuración electrónica. Debido a que los electrones se acomodan en los orbitales con un orden predeterminado, no es de sorprender que los elementos con configuraciones electrónicas similares tengan propiedades químicas parecidas (ver figura 13.2).

Los químicos en el siglo XIX reconocieron la periodicidad de algunas propiedades físicas y químicas de los elementos, mucho antes de conocer la existencia de los protones y electrones. En ese entonces, se tenía una vaga idea de los átomos y las moléculas, el modelo que se utilizaba era el de Dalton y la principal información que se tenía era el peso atómico. De acuerdo con su peso atómico, los elementos se acomodaron en una tabla y de ahí se empezaron a buscar y analizar los comportamientos periódicos.

El primero en informar acerca de la periodicidad fue John Newlands, un químico inglés que en 1864 notó que cada ocho elementos se presentaban propiedades similares. Newlands se refirió a este comportamiento como la ley de las octavas. Esta ley se volvió inadecuada para los elementos más grandes que el calcio, y pronto las ideas de Newlands pasaron a la historia.

En 1869, el químico ruso Dmitri Ivanovich Mendeleiev y el químico alemán Lothar Meyer, propusieron de manera independiente y simultánea una forma de acomodar los elementos mucho más complicada que la de Newlands, basándose en todos los comportamientos periódicos que fueron capaces de observar. En la figura 13.3 se muestra la tabla periódica que escribió Mendeleiev.

Tabla periódica de Mendeleiev*

COLUMNA	GRUPO I — R^2O	GRUPO II — RO	GRUPO III — R^2O^3	GRUPO IV RH^4 RO^2	GRUPO V RH^3 R^2O^5	GRUPO VI RH^2 RO^3	GRUPO VII RH R^2O^7	GRUPO VIII — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	– = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	– = 68	– = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	– = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	–	–	–	— — — —
9	(-)	–		–	–	–	–	
10	–	–	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	–	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Ti = 204	Pb = 207	Bi = 208	–	–	
12	–	–	–	Th = 231		U = 240	–	

* Se dejaron espacios para los elementos desconocidos con masas atómicas 44, 68, 72 y 100.

Figura 13.3
Tabla periódica de Mendeleiev.

Con la tabla de Mendeleiev se pudieron hacer predicciones sobre elementos que aún no habían sido descubiertos. Por ejemplo, Mendeleiev propone la existencia de un elemento que estaría debajo del aluminio al que llamó *eka*- aluminio (*eka* significa en sánscrito "primero", por lo que el *eka*- aluminio sería el primer elemento bajo el aluminio, en el mismo grupo). Cuatro años más tarde se descubrió el galio, cuyas propiedades físicas eran prácticamente las mismas que las del *eka*- aluminio, como se observa en la tabla 13.1.

En la tabla periódica de Mendeleiev se incluyen 66 elementos conocidos. Para 1900 se habían agregado 30 nuevos elementos a la lista, que llenarían algunos de los espacios que Mendeleiev había dejado vacíos.

Tabla 13. 1
Propiedades del *eka*- aluminio y del galio.

	***eka*- aluminio**	**Galio**
Masa atómica	68 uma	69.9 uma
Punto de fusión	Bajo	30.15 °C
Densidad	5.9 g/cm^3	5.94 g/cm^3
Fórmula del óxido	Ea_2O_3	Ga_2O_3

La tabla periódica de Mendeleiev fue aceptada por la comunidad científica. Sin embargo, había una serie de discrepancias que no podían explicarse con la idea de los pesos atómicos. La más clara de todas era la del argón, después de que este elemento fuera descubierto en 1894. El argón tiene un peso atómico de 39.95, más grande que el del potasio (39.10). Si los elementos se arreglaban de acuerdo con sus pesos atómicos, el argón tendría que colocarse debajo del sodio, y el potasio con los gases que en ese entonces se reconocían como inertes. A ningún químico se le hubiera ocurrido decir que el sodio (un metal altamente reactivo) tenía propiedades parecidas a las del argón (un gas inerte). Como este caso, también había otros conflictos que sugerían que el peso atómico no era la propiedad que permitía ordenar a los elementos y explicar la periodicidad. Tenía que haber otra propiedad, porque acomodados en orden creciente del peso atómico, las propiedades físicas y químicas de los elementos no seguían siempre un comportamiento periódico.

En 1913, el químico inglés Henry Moseley descubrió los números atómicos de los elementos a través de experimentos con emisiones de rayos X. Además, observó que acomodando los elementos de acuerdo con el número atómico, desaparecían las discrepancias en la tabla periódica. El argón tenía número atómico 18 y el potasio 19, por lo que el argón tendría que aparecer primero en la tabla y así quedaba con los otros gases inertes, mientras que el potasio se acomodaría debajo del sodio.

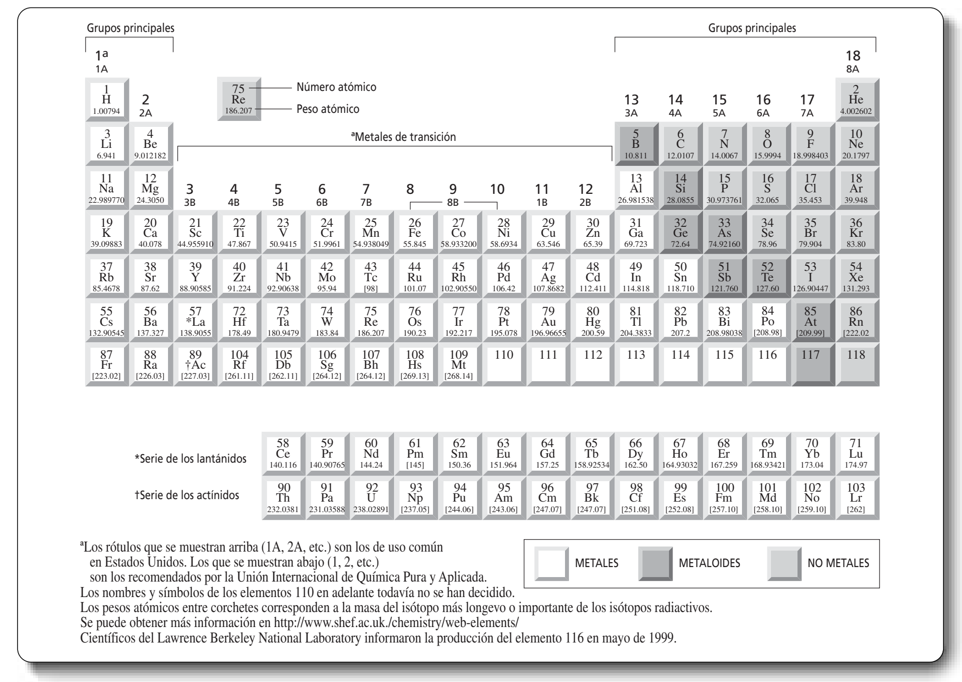


Figura 13.4
Tabla periódica moderna.

La tabla periódica moderna se arregla de acuerdo con el número atómico. Por lo general se indican, para cada elemento, diversas propiedades como el número y el peso atómico. El número atómico indica el número de protones, que es igual al número de electrones en los átomos neutros. Por lo mismo, con los datos de la tabla periódica reconoces el número de protones, el peso atómico y el número de electrones. La importancia y la utilidad de la tabla periódica es que se pueden predecir las propiedades de los elementos y sus compuestos, con tan sólo ver el lugar que ocupan en la tabla y reconocer las propiedades de sus vecinos. Cada familia de elementos presenta propiedades similares. Así, por ejemplo, se observan los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos, los halógenos y los gases inertes.

Orden en la tabla y configuración electrónica

El orden en la tabla obedece al número atómico. Como el número atómico está directamente relacionado con el número de electrones, el orden en la tabla también obedece al número de electrones presentes. La configuración electrónica indica cómo se acomodan los electrones, por lo que el orden de los átomos en la tabla está relacionado con la configuración electrónica. Deduce tú mismo en que forma.



TE TOCA A TI: **Configuraciones electrónicas**

Utiliza los datos de la tabla periódica y escribe las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar

Encuentra semejanzas y diferencias. ¿Cuáles dirías que pertenecen a la misma familia y por qué?

Cuando examinas con cuidado la configuración electrónica observas que hay patrones claros. Por ejemplo, en la familia 1 de la tabla (metales alcalinos) la configuración electrónica de los elementos termina siempre en un orbital *s* que tiene un solo electrón. La familia 2 (metales alcalino- térreos) termina con dos electrones en un orbital *s*. La familia 17 (halógenos) termina en ns^2np^5 y la 18 (gases inertes) en ns^2np^6. En la tabla 13. 2 se muestran las configuraciones electrónicas de los elementos de estas familias. Observa que la configuración electrónica de los gases inertes se puso completa, pero para los demás hemos utilizado una notación abreviada, en la que se recurre al símbolo del gas inerte anterior al elemento en cuestión para representar a los electrones que están más cercanos al núcleo. El símbolo del gas inerte indica que se tienen los mismos electrones que ese gas inerte, y además están acomodados igual. Así y por ejemplo, [Ne] es equivalente a escribir [$1s^22s^22p^6$].

Tabla 13.2
Configuración electrónica de los elementos de las familias 1, 2, 17 y 18.

Familia 1	Familia 2	Familia 17	Familia 18
H $1s^1$			He $1s^2$
Li [He]$2s^1$	Be [He]$2s^2$	F [He]$2s^22p^5$	Ne $1s^22s^22p^6$
Na [Ne]$3s^1$	Mg [Ne]$3s^2$	Cl [Ne]$3s^23p^5$	Ar $1s^22s^22p^63s^23p^6$
K [Ar]$4s^1$	Ca [Ar]$4s^2$	Br [Ar]$4s^24p^5$	Kr $1s^22s^22p^63s^23p^64s^24p^6$
Rb [Kr]$5s^1$	Sr [Kr]$5s^2$	I [Kr]$5s^25p^5$	Xe $1s^22s^22p^63s^23p^64s^24p^65s^25p^6$
Cs [Xe]$6s^1$	Ba [Xe]$6s^2$	At [Xe]$6s^26p^5$	Rn $1s^22s^22p^63s^23p^64s^24p^65s^25p^66s^26p^6$
Fr [Rn]$7s^1$	Ra [Rn]$7s^2$		

Los electrones que están más alejados del núcleo se conocen como **electrones de valencia**, y son los responsables de la reactividad química. Aquellos elementos que tienen la misma configuración electrónica para los electrones de valencia, tendrán propiedades químicas similares.

> Los **electrones de valencia** son los que están más alejados del núcleo. Con ellos se explica la reactividad de los elementos.

Con la configuración electrónica de valencia se explica la reactividad de la familia de los halógenos (todos terminan en ns^2np^5) y la poca facilidad para reaccionar que tienen los gases inertes (todos terminan en ns^2np^6). Para los metales de transición, la configuración electrónica de valencia no siempre sigue un patrón, pero sus propiedades son similares porque todos tienen la característica de tener electrones de valencia en los orbitales *d*. Los lantánidos y los actínidos tienen electrones de valencia en orbitales *f*, lo que les da características similares.

Al observar la configuración electrónica y relacionarla con las propiedades químicas y físicas de los elementos, se pudieron obtener ciertas reglas más o menos generales.

Los gases inertes tienen muy baja o ninguna reactividad. Todos los gases inertes tienen una configuración electrónica de valencia igual a ns^2np^6. Puesto que ya no podemos poner más electrones en este subnivel *np*, se dice que el subnivel está lleno. La configuración electrónica de todos los gases inertes termina en subniveles llenos. Como los gases inertes tienen muy poca o ninguna reactividad, se dice que los subniveles llenos están asociados con la alta estabilidad de los elementos y la poca reactividad.

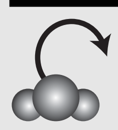
> Los subniveles llenos están asociados con alta estabilidad y poca reactividad. Los elementos que adquieran una configuración electrónica con subniveles llenos, habrán ganado estabilidad.

La familia de los metales alcalinos tiene una configuración electrónica de valencia ns^1. Si estos elementos pierden un electrón, es decir, se ionizan para formar un catión, el subnivel ns^1 se queda sin electrones y queda la configuración electrónica del gas inerte anterior. Como la configuración electrónica del gas inerte es la más estable, al perder un electrón el elemento gana estabilidad.

Estos metales pierden con facilidad un electrón, y por lo mismo son muy reactivos. Cuando están en presencia de otros elementos reaccionan cediendo ese electrón para ganar estabilidad. Por otra parte, los halógenos tienen una configuración electrónica de valencia ns^2np^5. Les falta un electrón para completar el subnivel. Al reaccionar con los metales alcalinos aceptan al electrón que fácilmente ceden los metales alcalinos. Así se explica que se formen el NaCl y el KCl, por ejemplo. Cuando se juntan un metal alcalino y un halógeno, el metal cede un electrón, el halógeno lo gana y con eso los dos elementos tienen un subnivel lleno, presentan configuración de gas inerte y ganan estabilidad.

Además de los subniveles llenos, existen los subniveles semillenos. En éstos se tiene la mitad de los electrones que puede haber en ese orbital. Por ejemplo, en un orbital *p* se pueden poner seis electrones en total, lo que hace un subnivel lleno. En un subnivel *p* semilleno se tienen tres electrones. Para los orbitales *d*, diez electrones hacen un subnivel lleno y cinco uno semilleno, y así sucesivamente con los demás orbitales. El comportamiento experimental de los elementos también se relacionó con los subniveles semillenos. Los subniveles semillenos son menos estables que los llenos, pero más que los que no son ni llenos ni semillenos.

> Los subniveles semillenos son más estables que los subniveles que no son ni llenos ni semillenos. Los subniveles llenos son los más estables de todos.



TE TOCA A TI:
Configuraciones electrónicas y periodicidad

Un átomo neutro contiene 35 electrones. Sin consultar la tabla periódica, contesta las siguientes preguntas:

¿Cuál es la configuración electrónica del elemento?

¿En qué familia lo clasificas?

¿Es diamagnético o paramagnético?

Identifica en la tabla periódica a las familias con subniveles llenos y semillenos.

ENERGÍA DE IONIZACIÓN

La estabilidad de los electrones de valencia está directamente relacionada con las energías de ionización. La energía de ionización es la cantidad de energía necesaria para separar un mol de electrones de un mol de átomos en estado gaseoso. Se define en función de átomos en estado gaseoso, porque en este estado los átomos no interaccionan y se puede decir que se encuentran sin la influencia de los otros átomos.

> La **energía de ionización** es la mínima energía necesaria para quitar un mol de electrones a un mol de átomos en fase gaseosa y en su estado basal.

La magnitud de la energía de ionización nos indica qué tan amarrado está el electrón al átomo. Mientras mayor sea la energía de ionización, habrá mayor dificultad para desplazar al electrón.

Para átomos con muchos electrones, la cantidad de energía requerida para remover el primer electrón se conoce como la primera energía de ionización (I). La primera energía de ionización (I1) se calcula con la energía del átomo neutro {E[A]} y la del átomo ionizado {[EA+]}, como se indica a continuación.

$$A\,(g) \rightarrow A^{+}\,(g) + 1e$$
$$\text{primera energía de ionización} = I_1 = E[A^{+}] - E[A]$$

En esta ecuación, *A* representa al átomo de cualquier elemento, *e* es el electrón, y *g* denota que el estado es gaseoso. La segunda energía de ionización se refiere a la energía necesaria para remover al segundo electrón, la tercera al tercero y así sucesivamente.

La segunda energía de ionización (I_2) se calcula con la energía del átomo con carga +1 {E[A^+]} y la del átomo con carga +2 {[EA^{+2}]}, como se indica a continuación

$$A^{+}\,(g) \rightarrow A^{+2}\,(g) + 1e \qquad \text{segunda energía de ionización} = I_2 = E[A^{+2}] - E[A^{+}]$$

La tercera energía de ionización (I3) se calcula con la energía del átomo con carga +2 {E[A+2]} y la del átomo con carga +3 {[EA^{+3}]}, como se indica a continuación

$$A^{+2}\,(g) \rightarrow A^{+3}\,(g) + 1e \qquad \text{tercera energía de ionización} = I_3 = E[A^{+3}] - E[A^{+2}]$$

y así, sucesivamente.

Cuando a un átomo se le quita un electrón suceden dos cosas. Por un lado, la repulsión entre los electrones disminuye porque hay menos electrones. Por el otro, como la carga del núcleo permanece constante, los electrones son más atraídos por la carga positiva del núcleo. Con esto es claro que para quitarle un segundo electrón a cualquier átomo se necesita más energía que para quitarle el primero, quitar el tercero costará aún

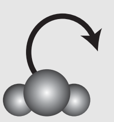
más y así sucesivamente. Las energías de ionización sucesivas siguen siempre el siguiente orden:

$$I1 < I2 < I3 < ...$$

En la tabla 13.3 se presentan las energías de ionización sucesivas para los primeros veinte elementos de la tabla periódica. La ionización siempre es un proceso endotérmico, porque hay que darle energía al sistema para remover al electrón. Siguiendo la convención, las energías de ionización son positivas.

Tabla 13. 3
Energías de ionización (en kJ/mol) para los primeros 20 elementos

Z	Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta	Quinta	Sexta
1	H	1 312					
2	He	2 373	5 251				
3	Li	520	7 300	11 815			
4	Be	899	1 757	14 850	21 005		
5	B	801	2 430	3 660	25 000	32 820	
6	C	1 086	2 350	4 620	6 220	38 000	47 261
7	N	1 400	2 860	4 580	7 500	9 400	53 000
8	O	1 314	3 390	5 300	7 470	11 000	13 000
9	F	1 680	3 370	6 050	8 400	11000	15 200
10	Ne	2 080	3 950	6 120	9 370	12 200	15000
11	Na	495.9	4 560	6 900	6 540	13 400	16 600
12	Mg	738.1	1 450	7 730	10 500	13 600	18 000
13	Al	577.0	1 820	2 750	11 600	14 800	18 400
14	Si	786.3	1 580	3 230	4 360	16 000	20 000
15	P	1 012	1 904	2 910	4 960	6 240	21 000
16	S	999.5	2 250	3 360	4 660	6 990	8 500
17	Cl	1 251	2 297	3 820	5 160	6 540	9 300
18	sAr	1 521	2 666	3 900	5 770	7 240	8 800
19	K	418.7	3 052	4 410	5 900	8 000	9 600
20	Ca	589.5	1 145	4 900	6 500	8 100	11 000



TE TOCA A TI:
Energías de ionización

Analiza los valores de la tabla 13.3.

a) Escribe las tendencias que observas y explícalas con la configuración electrónica.
b) ¿Por qué para el litio la segunda y para el berilio la tercera energía de ionización es tan grande?
c) ¿Por qué para el boro la cuarta energía de ionización es tan grande?
d) ¿Por qué para el carbono la quinta energía de ionización es tan grande?

En la figura 13. 5 se presenta una gráfica con los valores de la primera energía de ionización, en función del número atómico. Aunque aparecen pequeñas fluctuaciones, de manera general la primera tendencia que se observa es que la primera energía de ionización aumenta a lo largo de un período, porque aumenta la carga nuclear a lo largo del período. Al ser más grande la carga nuclear en el núcleo, los electrones son más atraídos y la energía requerida para desprenderlos es mayor. (Recordemos que los periodos son los renglones de la tabla periodica).

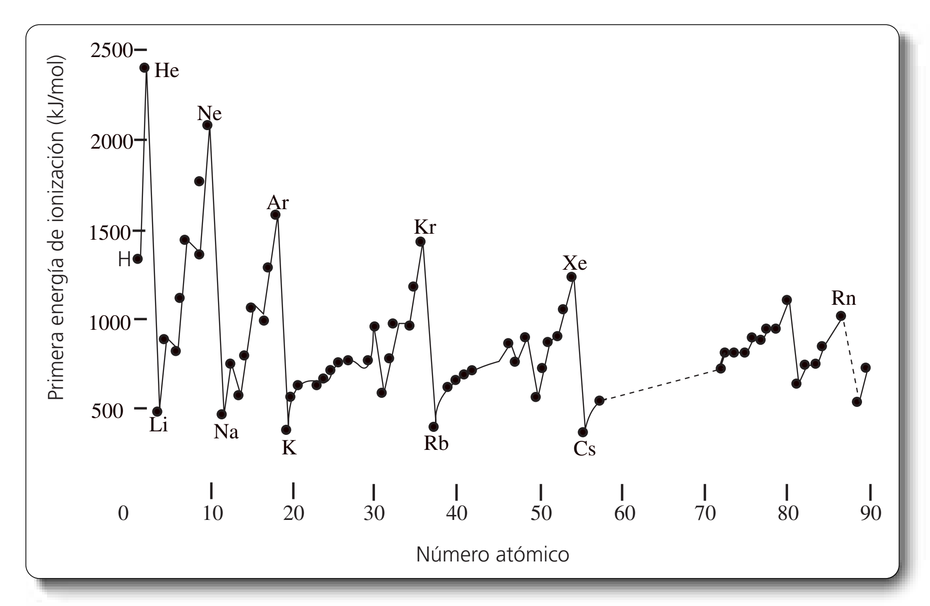


Figura 13.5
Variación de la primera energía de ionización en función del número atómico.

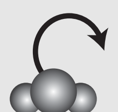
La segunda tendencia general que se observa en la gráfica es que los gases inertes son los que tienen los mayores valores para la primera energía de ionización. Esto se explica debido a los subniveles llenos de electrones que tienen. Los subniveles llenos son más estables y arrancar un electrón de ahí es energéticamente más costoso.

Los mínimos de la gráfica se observan para la familia de los metales alcalinos, que como habíamos explicado tienen una configuración de valencia ns^1. Al perder ese electrón se alcanza un subnivel lleno, estable, por lo que la energía para desprenderlo es baja.

Viendo con detalle las gráficas podemos explicar las fluctuaciones que aparecen. Si analizamos la gráfica por períodos, por ejemplo, del litio al neón, observamos que el berilio tiene mayor energía de ionización que sus vecinos (litio y boro), y lo mismo ocurre con el nitrógeno, cuya energía de ionización es mayor que la de sus vecinos (carbono y oxígeno). La configuración electrónica tiene que ser capaz de explicarnos este comportamiento. La configuración electrónica de estos dos elementos es

Be $1s^2 2s^2$	subnivel lleno
N $1s^2 2s^2 2p^3$	subnivel semilleno

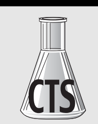
La configuración electrónica del berilio corresponde a un subnivel lleno, la del nitrógeno a un subnivel semilleno. Al quitarle un electrón al berilio pasará de un subnivel lleno a tener uno semilleno, por lo que perderá estabilidad. Para el nitrógeno se pasa de un subnivel semilleno a uno que no es ni lleno ni semilleno cuando se quita el electrón, con lo que también se perderá estabilidad. De ahí que sus primeras energías de ionización presenten valores mayores que los de sus vecinos inmediatos de la tabla periódica.



TE TOCA A TI:
Energía de ionización. Tendencias

Analiza la gráfica de la figura 13.5 y explica con base en la configuración electrónica todas las tendencias que observas.

Haz una gráfica con los valores de la segunda y la tercera energía de ionización que aparecen en la tabla 13.3. Analiza la gráfica y explica con base en la configuración electrónica todas las tendencias que observas.



CTS Tecnológico:
Fotoceldas

En 1905, Albert Einstein descubrió el efecto fotoeléctrico. En este fenómeno, los electrones son expulsados de una superficie metálica cuando ésta se expone a la luz. En el efecto fotoeléctrico, el número de electrones arrojados depende de dos factores: de la intensidad de la luz, y de la energía de ionización del metal con el que se hace la superficie.

Recuerda que la energía de ionización es la energía necesaria para separar a los electrones de la atracción nuclear y que depende de las características de cada núcleo en cuestión. El efecto fotoeléctrico se relaciona con la energía de ionización porque para cada superficie metálica diferente se tendrá una energía de ionización distinta. La luz necesaria para expulsar a los electrones de una determinada superficie metálica será distinta para cada metal porque cada metal tiene una energía de ionización característica.

El efecto fotoeléctrico se utiliza en lo que se conoce como fotoceldas, que hoy encontramos en todos sitios. Las fotoceldas se comparan ocasionalmente con un ojo eléctrico. La principal ventaja que presentan es que tienen una gran sensibilidad ante radiaciones que la retina del hombre no es capaz de percibir.

Las fotoceldas son dispositivos que transforman un fenómeno luminoso en otro de naturaleza eléctrica. En la puerta de los ascensores, por ejemplo, la luz que sale de uno de los lados llega a una fotocelda que está enfrente. La fotocelda contiene una superficie metálica. Con la luz los electrones son expulsados de la superficie metálica de la fotocelda y entran a un circuito eléctrico que pone en marcha o detiene el mecanismo de cerrar la puerta.

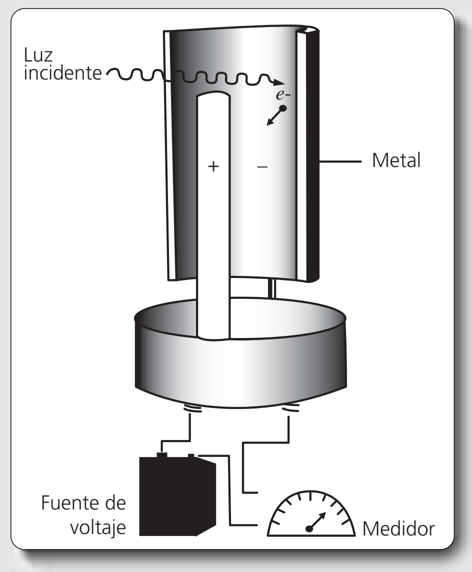


Figura 13.6
Esquema de lo que ocurre en el efecto fotoeléctrico.

AFINIDAD ELECTRÓNICA

Otra propiedad de gran interés y que tiene una influencia en la reactividad de los elementos es lo que llamamos afinidad electrónica. La afinidad electrónica es una medida de la habilidad de los elementos para aceptar un electrón. Se define como la cantidad de energía necesaria para separar un mol de electrones de un mol de átomos que están como iones negativos en estado gaseoso. Nuevamente se define en función de átomos en estado gaseoso, porque en este estado los átomos no interaccionan y se puede decir que se encuentran sin la influencia de los otros átomos. Bajo esta definición, la afinidad electrónica es la energía necesaria para separar un mol de electrones a un mol de iones negativos del átomo en cuestión.

La **afinidad electrónica** es la mínima energía necesaria para quitar un mol de electrones a un mol del ion negativo de un átomo en fase gaseosa y en su estado basal.

La ecuación que representa a la afinidad electrónica es

$$X^{-}(g) \rightarrow X(g) + e\text{-}$$

Todo el razonamiento que se tiene para los valores de la energía de ionización, se obtiene para los valores de la afinidad electrónica. El único punto ahora es que hay que considerar la configuración electrónica de los aniones. El análisis de la configuración electrónica de los aniones nos permitirá explicar y predecir los valores de la afinidad electrónica. Un valor grande de la afinidad electrónica significa que el ion negativo es muy estable, lo que quiere decir que el átomo tiene una gran tendencia para aceptar electrones. Un valor pequeño o negativo de la afinidad electrónica significa que el átomo no es afín por los electrones, porque su ion negativo es inestable.

Para obtener la configuración electrónica de los aniones, basta con escribir la del elemento neutro para después agregarle un electrón. El electrón agregado se coloca en el orbital que le corresponde, siguiendo el mismo orden de construcción que se utilizó para escribir la configuración electrónica de los elementos neutros que vimos en el capítulo 12. Así, el berilio neutro, por ejemplo, tiene configuración $1s^22s^2$, y el anión $1s^22s^22p^1$.

En la tabla 13.4 se presentan los valores de la afinidad electrónica de algunos elementos, y en la figura 13.7 una gráfica con los valores de la afinidad electrónica en función del número atómico.

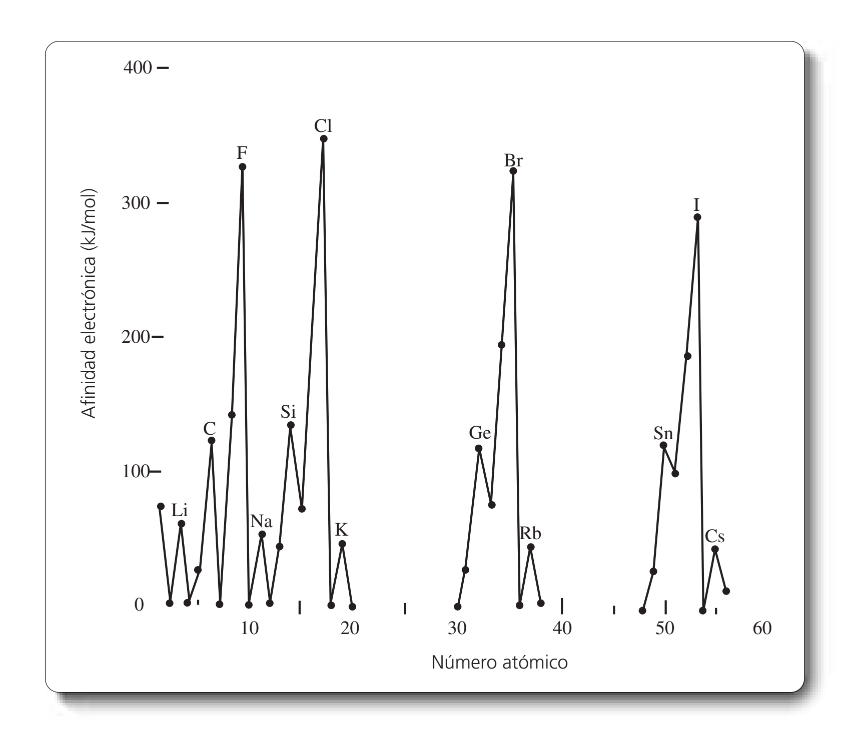
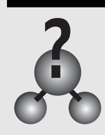


Figura 13.7
Gráfica de la afinidad electrónica en función del número atómico.

Tabla 13.4
Afinidad electrónica (kJ/mol) de algunos elementos representativos.

1	2	13	14	15	16	17	18
H							
73							<0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤0	27	122	0	141	328	<0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤0	44	134	72	200	349	<0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2.4	29	118	77	195	325	<0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4.7	29	121	101	190	295	<0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	<0



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Afinidad electrónica

Explica por qué la afinidad electrónica del flúor es mayor que la de los otros elementos de su período, de acuerdo con los valores de la tabla 13.4.

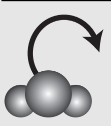
Para explicar la afinidad electrónica se necesita la configuración electrónica de los iones negativos de los átomos correspondientes. Recuerda que para obtener un ion negativo hay que agregar un electrón. Escribimos la configuración electrónica del flúor y de su ion negativo.

$$F : 1s^2 2s^2 2p^5$$
$$F^- : 1s^2 2s^2 2p^6$$

La afinidad electrónica se describe con la siguiente ecuación:

$$F^-(g) \rightarrow F(g) + e$$
$$1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^5$$

Cuando se le quita un electrón al ion negativo se pasa de una configuración electrónica con subniveles llenos, a una con subniveles que no están ni llenos ni semillenos. La cantidad de energía necesaria para quitar un electrón de subniveles llenos es alta porque los subniveles llenos son más estables.



TE TOCA A TI:
Afinidad electrónica

Analiza los valores de la figura 13.7 y explica todas las tendencias que observas con base en la configuración electrónica.

¿Cómo explicas los valores de la afinidad electrónica de los metales alcalino térreos? (ver tabla 13.4).

Observa que tanto para la afinidad electrónica como para las energías de ionización, el análisis de la configuración electrónica se hace sobre el átomo o el ion al que se le quita el electrón. No se utiliza el estado final del sistema. Se analiza el estado inicial.



DESCÚBRELO TÚ:
Oxidación

¿Cuál de estos elementos es más difícil de oxidar y cuál es el que se oxida más fácilmente?

Material

- 3 tubos de ensayo
- Un trozo de sodio metálico no mayor de 1/8 cm3
- Un trozo de cinta de magnesio metálico
- Una granalla de cinc metálico
- Gradilla para colocar los tubos
- Mechero con tripié
- Pinzas para tubo de ensayo
- HCl 1M
- Píseta con agua destilada

Procedimiento

Coloca cada una de las muestras metálicas en un tubo de ensayo y coloca éstos en la gradilla. Añade ***CON MUCHO CUIDADO***, un poco de agua destilada a cada una de las tres muestras metálicas.

Separa la muestra que haya reaccionado. ¿De qué metal se trata?

Calienta suavemente con el mechero cada uno de los tubos con las otras dos muestras. Observa si en alguno de ellos hay reacción química, que se manifiesta por la aparición de burbujas sobre la superficie metálica. Ten cuidado de confundir estas burbujas con la ebullición del agua.

Separa la muestra que haya reaccionado. ¿De qué metal se trata?

A la muestra que aún no ha reaccionado, decántale el agua y añádele aproximadamente 2mL de HCl 1M.

¿Observas alguna reacción? ¿De qué metal se trata?

Escribe las ecuaciones químicas para cada una de las tres reacciones.

¿Cuál de estos elementos es más difícil de oxidar y cuál es el que se oxida más fácilmente?

TAMAÑO ATÓMICO

Algunas propiedades físicas como la densidad y las temperaturas de fusión y de ebullición están relacionadas con el tamaño de los átomos. Sin embargo, el tamaño de los átomos es difícil de definir. Como estudiamos en el capítulo anterior, la densidad electrónica de un átomo se extiende en todo el espacio y es imposible determinar en dónde está el límite.

A pesar de que no se puede definir con precisión el radio atómico, lo que sí podemos hacer es observar las tendencias en el tamaño de los átomos, a través de los diversos radios que definiremos en esta sección. En la figura 13.8 se muestra una tabla con los radios atómicos, reportada en el libro de Chang cuya referencia se encuentra en la bibliografía. Como no hay un acuerdo generalizado sobre la forma en la que se puede tomar este radio, no nos fijaremos en los valores absolutos. Solamente consideraremos las tendencias que se observan a lo largo y ancho de la tabla periódica. Por ejemplo, notamos que el radio atómico aumenta a lo largo de una familia (columna) y disminuye a lo largo de un período (renglón).

Es muy importante aclarar que es imposible determinar experimentalmente el valor del radio atómico. Lo único que es posible medir experimentalmente, es la distancia entre dos

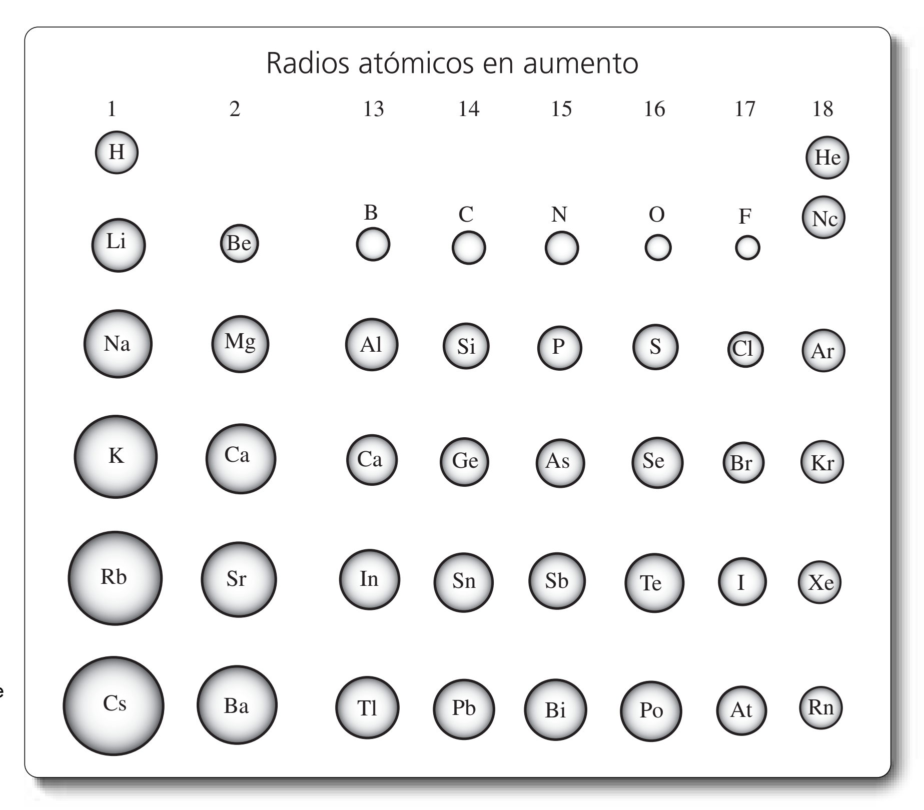


Figura 13.8
Variaciones en el radio atómico de los elementos representativos de acuerdo a su posición en la tabla periódica.

núcleos de átomos adyacentes, en alguna sustancia determinada. Esto se hace normalmente mediante difracción de rayos X en muestras cristalinas.

Si queremos encontrar experimentalmente valores de radios atómicos que pudiesen ser útiles para comparar entre distintos elementos, tendremos que buscar sustancias semejantes formadas con diferentes elementos.

Por ejemplo, sabemos que un gran número de elementos de la tabla periódica son metales, por tanto forman sólidos ordenados. Es posible entonces, mediante difracción de rayos X, determinar la distancia internuclear entre los dos átomos más cercanos en un trozo de metal. A la mitad de este valor se le conoce como radio metálico.

> Se llama **radio metálico** a la mitad de la distancia entre dos átomos vecinos en un sólido metálico

Es claro que aunque sea posible determinar la distancia entre los átomos en una muestra de yodo, azufre o argón, no podremos llamarle radio metálico, puesto que lo que mantiene unidos a estos átomos en estado elemental, no es un enlace metálico.

Pensemos qué pasa en el caso del yodo. Este elemento, como todos los halógenos, forma moléculas diatómicas, y al tipo de enlace que se forma entre los dos átomos de cada molécula lo conocemos como enlace covalente. Con esto se define el radio covalente.

> Se llama **radio covalente** a la mitad de la distancia entre dos átomos iguales en un enlace covalente sencillo.

Pero hay que tomar en cuenta que en un trozo de yodo, hay átomos de yodo que son vecinos porque se encuentran enlazados formando las moléculas diatómicas, y hay átomos de yodo que son vecinos, pero cada uno forma parte de una molécula diatómica I_2 distinta. Como puede verse en la figura 13.9, hay dos tipos de distancias I - I en un cristal de yodo.

A la mitad de la distancia entre átomos de yodo que se encuentran vecinos en el cristal, pero sin formar un enlace covalente, se le conoce como el radio de van der Waals. Este es el único tipo de radio que puede determinarse experimentalmente para los gases nobles, que (a excepción del Xe), no forman enlaces químicos ni entre sus propios átomos, ni con los de otros elementos.

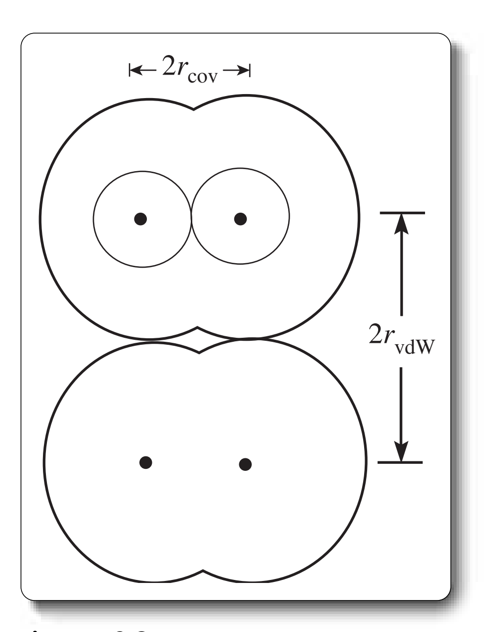


Figura 13.9
Diferentes tipos de distancia I - I en un cristal de yodo.

> El **radio de van der Waals** es la mitad de la distancia entre dos átomos de un mismo elemento, cuando entre ellos no hay enlace químico, sino un enlace de naturaleza residual.

Por último, como la gran mayoría de los elementos son capaces de formar iones, ya sea cationes o aniones, existen valores de radio iónico para una gran cantidad de elementos.

El valor del radio para el catión de un elemento, siempre es menor que el radio de ese mismo átomo neutro. Esto es fácil de comprender si recordamos que para formar un catión a partir de un átomo neutro, hay que arrancarle a éste, uno o varios electrones. Como entonces hay un exceso de cargas positivas en el núcleo atrayendo a los electrones restantes, los electrones estarán más atraídos hacia el núcleo y por lo tanto más cerca. De esta manera la distancia promedio entre los electrones y el núcleo es menor en un catión A^+ que en el átomo neutro A.

Con esta misma lógica es fácil entender que el radio del catión A^{2+} sea menor que el de A^+, y así sucesivamente.

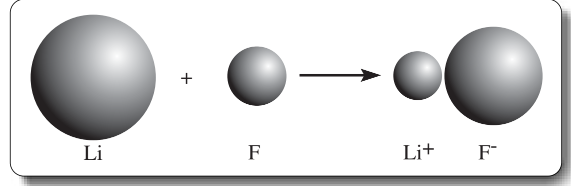
> El radio de un catión A^+, siempre es menor que el radio del átomo neutro A. El radio de $A^{(n+1)+}$ es menor que el de A^{n+}.

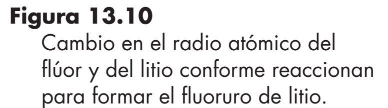
Cuando se forma un anión a partir del átomo neutro, el efecto es el opuesto. En el anión hay ahora un exceso de electrones con respecto a las cargas positivas en el núcleo. Esto quiere decir que los electrones en un anión están menos atraídos hacia el núcleo que los electrones en un átomo neutro, y por tanto se encuentran más alejados. Entonces, la distancia promedio entre los electrones y el núcleo es mayor en un anión A^- que en el átomo neutro A. Y como ya imaginarás, el radio del anión A^{2-} será mayor que el de A^-, y así sucesivamente.

> El radio de un anión A^-, siempre es mayor que el radio del átomo neutro A. El radio de $A^{(n+1)-}$ es mayor que el de A^-.

Tabla 13.5
Distintos tipos de radios para algunos elementos seleccionados (pm).

Elemento	Radio catiónico	Radio covalente	Radio metálico	Radio aniónico	Radio de van der Waals	Radio "atómico" calculado
Li	90 (1+)	134	155		180	162
Na	116(1+)	154	190		230	
K	152(1+)	196	235		280	
Be	59 (2+)		112			108
Mg	86(2+)		160		170	167
B	31(3+)	90	98			81
Al	67(3+)	130	143			
Ga	76(3+)	120	140		190	
In	94(3+)	144	158		190	
Tl	102(3+)	147	159			
N		70		132 (3-)	150	54
P		110			185	
As	60(5+)	122	148		200	
Sb	74(5+)	143	166		220	
O		73		126 (2-)	150	46
S				170 (2-)	180	
Se	56(6+)		140	184 (2-)	190	
Te	70(6+)		160	207 (2-)	210	
F		71		119 (1-)	155	41
Cl		99		167 (1-)	180	
Br		114		182 (1-)	190	
I		133		206 (1-)	204	




Figura 13.10
Cambio en el radio atómico del flúor y del litio conforme reaccionan para formar el fluoruro de litio.

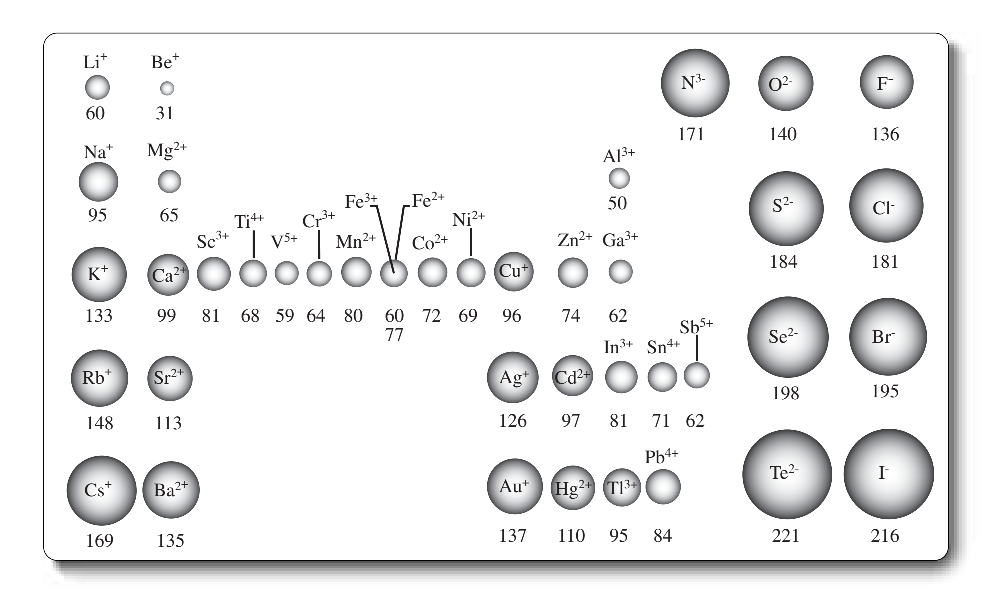
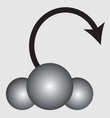


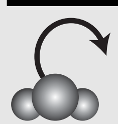
Figura 13.11
Radio, en picómetros, de los iones de algunos elementos. Están acomodados de acuerdo a la posición de sus correspondientes elementos neutros en la tabla periódica.



TE TOCA A TI:
Tamaño de los átomos

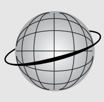
Analiza las tendencias que observas en la figura 13.8. Explícalas en función de la atracción electrostática que hay entre el núcleo y los electrones. ¿Están más atraídos hacia el núcleo los electrones del litio o los del potasio?

¿Están más atraídos hacia el núcleo los electrones del carbono o los del flúor?



TE TOCA A TI:
El radio de los iones

Encuentra en la figura 13.11 tres aniones que sean isoelectrónicos (tengan el mismo número de electrones) y compara sus radios iónicos. Explica en términos de repulsión y atracción electrostática cómo se relaciona el radio de estos iones con la carga que tienen.



EN LA RED:
Propiedades periódicas

Si visitas la página de Internet:
http://www.juntadeandalucia.es/averroes/~jpccec/tablap/
encontrarás la respuesta a las siguientes preguntas. Te invitamos a mostrar tu pericia en la red:

1. ¿Qué elemento de la primera serie de transición tiene la mayor energía de ionización?
2. ¿Cuánto valen las tres primeras energías de ionización del magnesio?
3. ¿Cuál es el radio atómico del ion cloruro?
4. ¿Cuál es la afinidad electrónica del flúor?
5. ¿Qué elemento tiene el mayor volumen atómico?
6. ¿Cuántos isótopos estables tiene el boro y cuál es su abundancia relativa?
7. ¿Cuál es el radio covalente del silicio?
8. Ordena a las siguientes especies de menor a mayor radio iónico:

Mg^{2+}, Mn^{2+}, Pt^{2+}, Tl^{3+}, Ce^{3+}

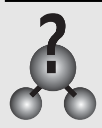
ELECTRONEGATIVIDAD

En el capítulo 4 estudiamos que la electronegatividad (χ) es la capacidad de un átomo en una molécula de atraer hacia sí mismo a los electrones en un enlace. Dijimos entonces que, en general, los electrones que participan en un enlace covalente están más cercanos del átomo con un valor más grande de χ, y la carga parcial negativa ($\delta-$) se sitúa sobre ese átomo. De manera equivalente, la carga parcial positiva ($\delta+$) queda en el átomo con un valor más pequeño de electronegatividad.

La electronegatividad es una propiedad que se da cuando se forma un enlace y en realidad no puede explicarse con el modelo cuántico del átomo. Sin embargo, se ha podido asociar con la energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) de tal manera, que la electronegatividad se calcula como el promedio entre estas dos cantidades,

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

La electronegatividad es la capacidad para atraer electrones hacia si mismo cuando se forma un enlace. Esta capacidad está asociada con la afinidad que tiene el átomo por los electrones (afinidad electrónica), y con la capacidad que tiene para retenerlos (energía de ionización). Por esta razón, el promedio entre estas dos cantidades es un buen parámetro para medir la electronegatividad.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Electronegatividad

Con los valores de la energía de ionización y de la afinidad electrónica reportadas en la tabla 13.3 y tabla 13.4 calcula la electronegatividad del flúor y del cloro, y compara este valor con los valores según Pauling, reportados en la tabla 4.5.

De las tablas sabemos los siguientes valores:

	Energía de ionización (kJ/mol)	**Afinidad electrónica (kJ/mol)**
Flúor	1680	328
Cloro	1251	349

Calculamos la electronegatividad $\left(\frac{I + A}{2}\right)$

	Energía de ionización (kJ/mol)	**Afinidad electrónica (kJ/mol)**	**Electronegatividad (kJ/mol)**
Flúor	1680	328	1004
Cloro	1251	349	800

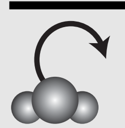
En la tabla 4.5 del capítulo 4, la electronegatividad para el flúor es igual a 4 mientras que para el cloro es igual a 3. La relación entre estos valores es

$$\frac{3}{4} = 1.33$$

Sacamos la misma relación para la electronegatividad calculada con la energía de ionización y la afinidad electrónica,

$$\frac{1004}{800} = 1.26$$

La relación entre ambas cantidades es similar, por lo que podemos decir que es adecuada la opción de calcular la electronegatividad con los valores de la energía de ionización y de la afinidad electrónica.



TE TOCA A TI:
Electronegatividad

Con los valores de la energía de ionización y de la afinidad electrónica reportadas en la tabla 13.3 y la tabla 13.4, calcula la electronegatividad del litio, del sodio y del potasio, y compara este valor con los valores según Pauling, reportados en la tabla 4.5.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Energía de ionización

1. Define la energía de ionización y explica por qué la primera energía de ionización es siempre menor que la segunda energía de ionización.
2. Utiliza el tercer período de la tabla periódica para explicar las tendencias que presenta la energía de ionización a lo largo de un período.
3. Explica ¿cómo esperarías que fuera la energía de ionización del aluminio con respecto a la del magnesio? ¿por qué el aluminio tiene una energía de ionización menor que el magnesio?
4. Compara los valores de la primera y de la segunda energía de ionización del litio y del berilio. Comenta las diferencias.
5. Compara los valores de la primera y de la segunda energía de ionización del boro y del berilio. Comenta las diferencias.
6. ¿Por qué la primera energía de ionización del sodio es menor que la del magnesio, pero la segunda energía de ionización del sodio es mucho mayor que la segunda energía de ionización del magnesio?
7. ¿Por qué la primera energía de ionización del oxígeno es menor que la primera energía de ionización del nitrógeno, pero la segunda energía de ionización del oxígeno es mayor que la segunda energía de ionización que el nitrógeno?
8. Cuatro elementos hipotéticos tienen las siguientes configuraciones electrónicas de valencia: ns^2np^3, ns^2np^1, ns^2np^5 y ns^2np^6. Los valores de la primera energía de ionización son 3000 kJ-/mol, 2500 kJ/mol, 1700 kJ/mol y 800 kJ/mol. ¿A qué configuración electrónica corresponde cada valor de la energía de ionización? Explica tu respuesta.
9. Cuatro elementos hipotéticos tienen las siguientes configuraciones electrónicas de valencia: ns^2np^3, ns^2np^1, ns^2np^5 y ns^2np^6. Los valores de la segunda energía de ionización son 3000 kJ-/mol, 2500 kJ/mol, 2700 kJ/mol y 1800 kJ/mol. ¿A qué configuración electrónica corresponde cada valor de la segunda energía de ionización? Explica tu respuesta.
10. Analiza los siguientes valores de energía y explica, ¿a qué corresponden? Escribe la ecuación que represente el proceso correspondiente. Explica las tendencias con base en la idea de subniveles llenos y semillenos. Explica el gran salto entre el tercer y el cuarto valor. El elemento es el boro (Z=5).

Energía (kJ/mol)	Proceso
801	
2727	
3660	
25025	

11. Analiza los siguientes valores de energías de ionización. Indica cuál corresponde a la primera, cuál a la segunda y cuál a la tercera. Haz una gráfica con los valores. Explica y analiza las tendencias que observas.

Elemento			
C	2350	1086	4620
N	2860	1400	4580
O	3390	1314	5300
F	3370	1680	6050

Afinidad electrónica

12. Explica ¿por qué los valores de la afinidad electrónica de la familia de los metales alcalino-térreos esperarías que fuera muy pequeña o negativa?

13. Explica ¿por qué los valores de la afinidad electrónica de la familia del nitrógeno es tan pequeña, y la de los halógenos es tan grande?

14. Escribe la configuración electrónica de los siguientes elementos: K, Ca, Ga, Ge, As, Se y Br. Con base en su configuración electrónica, ordénalos en orden creciente de afinidad electrónica.

15. Ordena a los siguientes elementos en orden decreciente de la afinidad electrónica: He, K, Co, S, Cl.

16. Define la afinidad electrónica. El valor de la afinidad electrónica del flúor es 332 kJ/mol. ¿Cómo esperas que sea la afinidad electrónica del cloro? ¿Y la del oxígeno? ¿Y la del neón? Explica tu respuesta.

17. Analiza los datos de la tabla y determina a qué corresponden. Haz una gráfica con los valores de la tabla en función del número atómico.

Elemento	Na	Al	Si	P	S	Cl
(kJ/mol)	53	44	134	72	200	349

18. Cuatro elementos neutros hipotéticos tienen las siguientes configuraciones electrónicas de valencia: ns^2np^3, ns^2np^1, ns^2np^5 y ns^2np^6. Los valores de la afinidad electrónica son 300 kJ/mol, 250 kJ/mol, 270 kJ/mol y 10 kJ/mol. ¿A qué configuración electrónica corresponde cada valor de la afinidad electrónica? Explica tu respuesta.

19. Explica ¿por qué los valores de la afinidad electrónica de la familia del carbono son mayores que los de la familia del nitrógeno?

Tamaño de los átomos

20. Utiliza como guía los valores de la tabla 13.5, para colocar a las siguientes ternas de átomos, en orden creciente de radio metálico.
- **a.** Ca, Ba, Be
- **b.** Rb, In, Sr
- **c.** Rb, K, Cs

21. Busca los valores de la electronegatividad para los elementos del problema anterior. ¿Qué relación puedes observar en estos ejemplos entre las variaciones en el tamaño y las variaciones en la electronegatividad?

22. Coloca a cada una de las siguientes ternas de iones en orden creciente de radio iónico:
- **a.** Na^+, K^+, Cs^+
- **b.** Mg^{2+}, Ba^{2+}, Be^{2+}
- **c.** Na^+, Al^{3+}, Mg^{2+}
- **d.** F^-, I^-, Br^-
- **e.** N^{3-}, O^{2-}, F^-
- **f.** O^{2-}, Te^{2-}, S^{2-}

23. Analiza los ejemplos anteriores, y confirma o refuta tu respuesta a la pregunta 21.

24. Sin consultar las tablas, sólo basándote en las conclusiones obtenidas al responder las preguntas anteriores, ¿esperarías un mayor radio iónico para el Ca^{2+} o para el Zn^{2+}?

25. ¿Cuál crees tú que sea el elemento de la tabla periódica que forme el catión más grande? ¿por qué?

26. ¿Cuál crees tú que sea el elemento de la tabla periódica que forme el anión más pequeño?

27. En cada una de las siguientes parejas de iones, elige al más grande:
- **a.** Zn^{2+}, Cd^{2+}

b. Cd^{2+}, Hg^{2+}
c. F^{-}, Be^{2+}
d. I^{-}, O^{2-}
e. Ca^{2+}, K^{+}
f. Ba^{2+}, Al^{3+}
g. S^{2-}, F^{-}
h. Na^{+}, B^{3+}

Electronegatividad

28. Con los valores de la energía de ionización y de la afinidad electrónica reportadas en la tabla 13.3 y la tabla 13.4, calcula la electronegatividad del boro, del carbono, del nitrógeno y del oxígeno, y compara este valor con los valores según Pauling, reportados en la tabla 4.5.

29. Con los valores de la energía de ionización y de la afinidad electrónica reportadas en la tabla 13.3 y la tabla 13.4, calcula la electronegatividad del aluminio, del silicio, del oxígeno y del azufre, y compara este valor con los valores según Pauling, reportados en la tabla 4.5.

BIBLIOGRAFÍA

Casabó I. Gispert, J., *Estructura atómica y enlace químico*, Reverté, Barcelona, 1996.

Chang, R., 6ª Edición. *Chemistry.* McGraw Hill, 1998. Estados Unidos de Norteamérica.

Cruz, D., Chamizo, J.A., Garritz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico*, Pearson Educación, México, 2002.

DeKock, R.L., Gray, H.B., *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin, Menlo Park, 1980.

García Sancho, J., Ortega Chicote, F., *Periodicidad química*, Trillas, México, 1984.

Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity.* 4a Ed. Harper-Collins, Nueva York, 1993.

Puddephatt, R.J., *The Periodic Table of the Elements*, Oxford Chemistry Series, Oxford University Press, 1978.

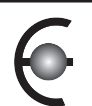
Wulfsberg, G., *Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 2000.



CAPÍTULO 14

Interacciones débiles

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: ¿Enlazados o no enlazados?

Linus Pauling, en su célebre libro *La naturaleza del enlace químico,* define: "Diremos que existe un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en el caso en el que las fuerzas que actúan entre ellos son tales que llevan a la formación de un agregado con suficiente estabilidad como para hacerle conveniente a un químico considerarlo como una especie molecular independiente". (Ver figura 14.1).

¿Cuánta estabilidad es suficiente? ¿Conveniente para qué? Tomemos un ejemplo para analizar esto.

El sulfato de cobre anhidro es un polvo blanco, que al ponerlo en agua toma una hermosa coloración azul. Si evaporamos el agua lentamente obtenemos unos bellos cristales azules, que al calentarlos intensamente expulsan agua y nos generan de nuevo el polvo blanco. La interacción del sulfato de cobre anhidro con el agua, ¿da lugar a la formación de un agregado con suficiente estabilidad?¿Es el producto de agregar agua al sulfato de cobre un nuevo compuesto?¿Hay enlace químico entre los iones de cobre y las moléculas de agua?

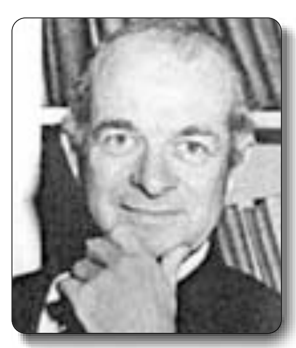


Figura 14.1
Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico estadounidense nacido en Condon, Oregon. Escribió un afamado libro de *Química general* en 1947. Hacia 1950 descifró la estructura helicoidal de algunas proteínas. Recibió el Premio Nobel de Química en 1954 por sus contribuciones al entendimiento del enlace químico y la estructura de las moléculas. Obtuvo igualmente el Premio Nobel de la Paz en 1962, por su labor en contra de las pruebas nucleares a cielo abierto.

Las reacciones son las siguientes:

$$\text{polvo blanco} + \text{agua} \rightarrow \text{disolución azul}$$

$$CuSO_4(s) + nH_2O \rightarrow Cu(H_2O)_n^{2+}(ac) + SO_4^{2-}\ (ac)$$

$$\text{disolución azul} + \text{calor} \rightarrow \text{cristales azules}$$

$$Cu(H_2O)n^{2+}(ac) + SO_4^{2-}\ (ac) + \text{calor} \rightarrow [Cu(H_2O)_5]SO_4\ (s)$$

$$\text{cristales azules} + \text{calor} \rightarrow \text{polvo blanco}$$

$$[Cu(H_2O)_5]SO_4\ (s) + \text{calor} \rightarrow CuSO_4\ (s) + 5\ H_2O$$

Sin embargo, si cambiamos el sulfato de cobre anhidro por sulfato de potasio anhidro, no se observa ningún cambio de color al agregarlo al agua. Tampoco es posible en este caso obtener, por evaporación de la disolución, cristales de la sal de potasio hidratada que pierdan moléculas de agua al someterlos al calor. ¿Quiere esto decir que la interacción de las moléculas de agua es más fuerte con el Cu^{2+} que con el K^{+}?

¿En qué caso el ion metálico forma con las moléculas de agua "un agregado con *suficiente* estabilidad como para hacerle *conveniente* a un químico considerarlo como una especie molecular independiente?". ¿Por qué?

MOMENTOS DIPOLARES

En el capítulo 4 vimos que cuando dos átomos distintos se encuentran unidos por un enlace covalente, la distribución de la nube electrónica es generalmente desigual entre los dos átomos, dando como resultado un leve exceso de carga negativa en el átomo más electronegativo y una pequeña deficiencia de carga negativa (lo que es equivalente a tener un ligero exceso de carga positiva) en el átomo que atrae con menos fuerza a los electrones. También mencionamos que esta situación se representa con la letra griega delta (δ) seguida del signo correspondiente a la carga en exceso. La δ representa una carga parcial de magnitud menor a la carga de un electrón.

Esta situación, en la que dos cargas eléctricas de signo opuesto están separadas por una cierta distancia, se conoce como **dipolo eléctrico.**

La magnitud de un dipolo eléctrico se mide por su **momento dipolar,** μ, que se define como

$$\mu = Qr \tag{14.1}$$

donde Q es la magnitud de las cargas (que aunque son de signo opuesto son de la misma magnitud) y r es la distancia que las separa. Los momentos dipolares tienen dimensión de carga multiplicada por la distancia, es decir sus unidades son Coulomb-metro (Cm). Comúnmente los momentos dipolares se expresan en Debyes (D), unidad que equivale a 3.34×10^{-30} Cm.

Para calcular el momento dipolar para un protón y un electrón (cuyas cargas son de signos opuestos pero de la misma magnitud, 1.6×10^{-19} C) separados una distancia de 1 Å(1Å $= 1 \times 10^{-10}$ m) se realiza la siguiente operación:

$$\mu = Qr = (1.6 \times 10^{-19}\ \text{C})(1.00\ \text{A})\left(\frac{1 \times 10^{-10}\ \text{m}}{1\text{A}}\right)\left(\frac{1\text{D}}{3.34 \times 10^{-30}\ \text{Cm}}\right) = 4.79\ \text{D}$$

En las moléculas diatómicas heteronucleares la magnitud del momento dipolar es considerablemente menor a este valor, ya que la separación de cargas es sólo parcial. En la tabla 14.1 se muestran los valores de momento dipolar experimentales para algunas moléculas sencillas.

Tabla 14.1
Distancias de enlace, diferencia de electronegatividades y momentos dipolares para los halogenuros de hidrógeno.

Molécula	Distancia de enlace (Å)	Diferencia de electronegatividad	Momento dipolar (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44

Es importante notar la diferencia entre la magnitud del momento dipolar generado por una separación de cargas completa, como en el ejemplo del protón y el electrón que es de 4.79 D, y las magnitudes de los momentos dipolares en estas moléculas. En estos casos, los valores de momento dipolar son mucho menores porque las cargas opuestas que generan ese dipolo son cargas parciales, no hay una separación de cargas completa como sería el caso para una interacción 100% iónica. El enlace en los halogenuros de hidrógeno es covalente, pero con un carácter polar que aumenta según la secuencia HI < HBr < HCl < HF.

Calculemos la magnitud Q de las cargas eléctricas sobre el H y el F en el HF. Despejando Q de la expresión del momento dipolar (14.1), obtenemos

$$Q = \mu / r$$

Sustituyendo los datos de $\mu = 1.82$ D y r $= 0.92 \times 10^{-10}$ m de la tabla 14.1, tenemos

$$Q = \frac{1.82\ \text{D}\left(\frac{3.34 \times 10^{-30}\text{Cm}}{1\text{D}}\right)}{0.92 \times 10^{-10}\ \text{m}} = 6.61 \times 10^{-20}\text{C}$$

Al dividir entre la carga del electrón obtenemos la fracción de la carga electrónica a que corresponde esta carga

$$Q = \frac{6.61 \times 10^{-20}\ \text{C}}{1.6021 \times 10^{-19}\ \text{C/electrón}} = 0.412 \text{ electrones}$$

Vemos que en la molécula más polar de las cuatro de la tabla 14.1 la carga parcial que existe en cada uno de los átomos enlazados es menor que medio electrón. Se dice, por esta razón, que el porcentaje de carácter iónico del enlace H—F es de 41.2%.

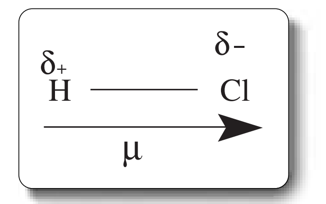


Figura 14.2
Representación del momento dipolar entre dos átomos. El vector momento dipolar apunta en la dirección del átomo más electronegativo en el enlace.

El momento dipolar es una cantidad vectorial. En el caso de una molécula diatómica heteronuclear, el momento dipolar se representa simplemente como un vector dirigido hacia el átomo más electronegativo, como puede verse en la figura 14.2.

Para encontrar el momento dipolar de moléculas con varios enlaces polares se considera un vector por cada enlace polar, y el momento dipolar total de la molécula se obtiene haciendo la suma vectorial de todos los momentos dipolares.

Por ejemplo, consideremos el caso de la molécula de CO_2 que es lineal. Cada uno de los enlaces C = O es polar; sin embargo, la molécula de CO_2 es no polar. Esto se debe a que la suma vectorial de los momentos dipolares es igual a cero.

La situación cambia en la molécula de agua, que es angular. En cada uno de los enlaces O-H existe un vector momento dipolar y la suma de ambos es diferente de cero. (ver figura 14. 3).

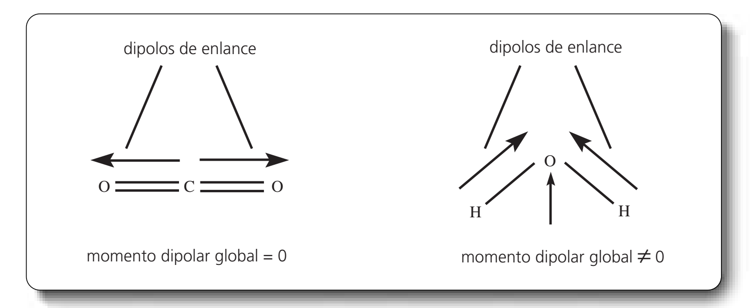


Figura 14.3
Momentos dipolares globales en moléculas triatómicas. La suma vectorial es cero en el CO_2, pero es distinta de cero en el H_2O.

Para moléculas con más átomos, conocer la geometría es fundamental para saber si la molécula tiene o no un momento dipolar global diferente de cero. En el próximo capítulo aprenderás a predecir la geometría de muchos tipos de moléculas. Ahora te mostramos algunos ejemplos interesantes en la figura 14.4.

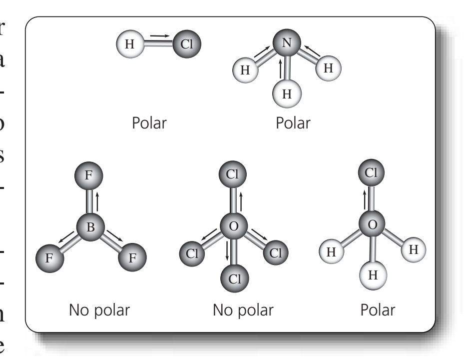


Figura 14.4
Ejemplos de moléculas y su correspondiente geometría.

La diferencia de los valores de electronegatividad que tienen los dos átomos que forman un enlace se relaciona directamente con la polaridad del enlace. Mayor diferencia de electronegatividades implica mayor polaridad en el enlace. Por esto mismo, una forma de reconocer si un disolvente orgánico es polar o no es con el análisis de los valores de las electronegatividades para los átomos participantes. Los disolventes orgánicos contienen principalmente C, H y O. Los valores de electronegatividad respectivos son 2.5, 2.1 y 3.5. Con estos valores podemos predecir que la polaridad en los enlaces será mayor en el O-H y menor en el C-H. El C-O tendrá una polaridad intermedia, puesto que las diferencias de electronegatividad en estos tres tipos de enlace son respectivamente 1.4, 1.0 y 0.4. También es importante tener presente que los grupos C-O-H y los grupos C-O-C, son angulares, a semejanza del H-O-H en la molécula de agua. En la figura 14.5 se muestran algunos disolventes comunes y sus momentos dipolares.

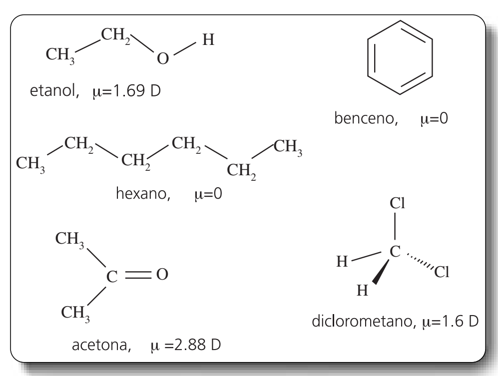


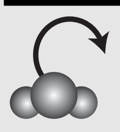
Figura 14.5
Algunos disolventes comunes y sus momentos dipolares.

INTERACCIONES DIPOLO INSTANTÁNEO-DIPOLO INDUCIDO

Sabemos hasta este momento que los átomos de un elemento son diferentes a los de otro, fundamentalmente en el número de protones que hay en su núcleo y por tanto, en el número de electrones que se encuentran alrededor de él. La diferencia en el número de electrones y la manera en que éstos se encuentran distribuidos en los diversos niveles energéticos u orbitales trae como consecuencia que los átomos de distintos elementos tengan distintos tamaños. También sabemos que ese ordenamiento de los electrones en los orbitales atómicos —la configuración electrónica—, determina qué tan atraídos se encuentran esos electrones al núcleo, es decir, que los átomos de distintos elementos tienen distintos

valores de energía de ionización. Tenemos también una idea acerca de qué tipo de átomos son los que más van a atraer hacia sí a los electrones al formar enlaces con otros átomos y llamamos electronegatividad a esta capacidad.

En este capítulo vas a aprender dos cosas: primero, a relacionar algunas propiedades físicas observables de una sustancia, con la mayor o menor atracción que sienten entre sí las partículas —átomos o moléculas— que la constituyen; y después, a encontrar la relación entre la intensidad de la atracción con las propiedades microscópicas, a nivel de modelo atómico.



TE TOCA A TI:
Propiedades físicas y atracciones

1. Observa la tabla periódica y contesta, ¿en qué familia de elementos crees que se encuentra *la menor* interacción entre los átomos que los constituyen? ¿Será en la familia de los metales alcalinos? ¿En la de los halógenos?¿En la de los gases nobles o inertes? Explica tu respuesta.

2. ¿Qué propiedad física observable, macroscópica, te puede llevar a encontrar la respuesta a la pregunta anterior? ¿Con qué característica microscópica, a nivel de modelo atómico podríamos explicar este comportamiento?

Los gases inertes son gases monoatómicos a temperatura ambiente, lo que sugiere que sus átomos se atraen poco entre sí. Además, el modelo del octeto de Lewis nos dice que los átomos que forman estas sustancias tenderán a no ceder ni aceptar electrones para formar enlaces con otros átomos. Todo esto sugiere que en esta familia es donde se encuentra la menor interacción. Sin embargo, las propiedades físicas del helio, el neón, el argón, el kriptón, el xenón y el radón, difieren considerablemente entre sí, tal como indican las temperaturas de fusión y de ebullición incluidas en la tabla 14.2.

Tabla 14.2
Número atómico, radio de van der Waals, temperaturas de ebullición y fusión de los gases inertes.

Elemento	Número atómico	Radio de van der Waals (pm)	Temperatura de fusión (K)	Temperatura de ebullición (K)
Helio	2	122	–	4.18
Neón	10	160	24.4	27.13
Argón	18	191	83.6	87.29
Kriptón	36	198	115.8	120.26
Xenón	54	220	161.2	166.06
Radón	86	–	202	211

Imaginemos que tenemos a nuestras seis muestras en un refrigerador muy potente a una temperatura de 3 K. En estas condiciones, el helio es un líquido y todas las demás muestras son sólidas. Si proporcionamos algo de calor, lo que se manifestará en un aumento en la temperatura, estaremos proporcionando energía que cada una de nuestras muestras podrá utilizar para vencer las atracciones que existen entre los átomos que las forman. Al subir la temperatura un poco por arriba de 4.18 K, los átomos de helio que se encontraban unidos formando un líquido, empiezan a separarse originando helio gaseoso, mientras que los demás elementos siguen siendo sólidos. Esto nos indica que, de los seis gases nobles, es el helio en donde las fuerzas de atracción entre los átomos son más pe-

queñas. Se necesita menos energía para separar a los átomos de helio y pasar del estado sólido al líquido, y de éste al gaseoso.

Al aumentar la temperatura, digamos hasta 26 K, habremos proporcionado energía suficiente para que los átomos de neón, que estaban rígidamente unidos formando un sólido, se separen ligeramente de modo que puedan ahora fluir unos a través de otros en forma de un líquido. Si llevamos la temperatura arriba de 28 K, los átomos de neón romperán las atracciones con sus vecinos y tendremos un gas. Que la temperatura de ebullición del neón sea mayor que la temperatura de ebullición del helio, nos dice que tenemos que proporcionar más energía para separar a los átomos de neón que para separar a los átomos de helio. Es decir, las fuerzas de atracción entre los átomos de neón son mayores que las fuerzas de atracción entre los átomos de helio.

Podemos seguir con el análisis de estos valores y encontraremos que las temperaturas de fusión y ebullición en estas sustancias aumentan al ir aumentando el número atómico. Esto significa que la cantidad de energía necesaria para separar a los átomos de estas sustancias, y pasar del estado sólido al gaseoso, aumenta al incrementar el tamaño de los átomos en cuestión. Dicho de otra manera, los átomos de los gases nobles con mayor número atómico, atraen a sus vecinos con mayor fuerza.

> Las temperaturas de ebullición y fusión son dos propiedades físicas relacionadas directamente con la fuerza de atracción entre los átomos y las moléculas. Si las temperaturas de fusión y ebullición son altas es porque las fuerzas de atracción son grandes.

Esta observación se puede explicar con el modelo que describe a los átomos. De acuerdo con el modelo, todos los átomos de gases inertes tienen completo su último subnivel, también llamado subnivel de valencia. Por esta razón, la nube electrónica alrededor del núcleo tiene una geometría esférica y la densidad de carga electrónica es uniforme en toda la esfera. Si esto es cierto para todos los átomos de los gases inertes, He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn, ¿por qué hay mayores fuerzas de atracción en los más grandes?

La clave está en el modelo cuántico del átomo que nos dice que los electrones de un átomo con subniveles llenos tendrán *una mayor probabilidad* de encontrarse dispuestos uniformemente en una esfera, pero admite que existe cierta probabilidad de que, instantáneamente, una mayor cantidad de electrones pueda colocarse digamos en un hemisferio, dejando al otro momentáneamente con un déficit de carga negativa. Si en nuestra esfera existe en un instante un exceso y un déficit de carga en dos sitios distintos, nuestra esfera será un *dipolo eléctrico instantáneo*.

Otra forma de generar un dipolo eléctrico instantáneo es mediante la vibración de los átomos en el sólido. Con la vibración, el núcleo del átomo se mueve desde el centro de la carga negativa hacia un lado, generando de esta manera un dipolo instantáneo que provoca que los átomos vecinos generen igualmente dipolos instantáneos inducidos por la presencia del primero.

La probabilidad de que en un átomo esférico, la densidad de carga negativa pueda momentáneamente *polarizarse* —generar un dipolo— (véase en el capítulo 4 el tema *enlace covalente polar*) será mayor cuanto más grande sea el número de electrones en el átomo y cuanto mayor sea el volumen en el que éstos se mueven. Así, se dice que los átomos más grandes y con más electrones, son más *polarizables*.

El momento dipolar inducido por un campo eléctrico (E), que tiene unidades de carga por distancia (C m), resulta ser proporcional al campo eléctrico aplicado multiplicado por la permisividad del vacío, $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ $C^2/(J\ m)$, llamándose polarizabilidad, α, a la constante de proporcionalidad:

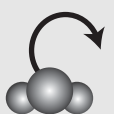
$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \varepsilon_0 E$$

La polarizabilidad es una variable que mide precisamente cuándo la nube electrónica de una especie química son más o menos polarizables. En la tabla 14.3 se presenta la polarizabilidad de los átomos de los gases inertes. Estos datos reflejan la misma conclusión a la que llegamos con el análisis de las temperaturas de ebullición.

> Los átomos más grandes y con mayor número de electrones serán más fáciles de polarizar. La **polarizabilidad** es una medida de que tan fácil o difícil es polarizar a una especie química.

Tabla 14.3
Polarizabilidad de los átomos de los gases inertes.

Elemento	α (Å^3)
He	0.2051
Ne	0.395
Ar	1.64
Kr	2.48
Xe	4.04



TE TOCA A TI:
Propiedades físicas y polarizabilidad

Analiza los valores de la tabla 14.3 con los de la tabla 14.2. Encuentra una relación entre la polarizabilidad de los átomos y las propiedades físicas de los elementos.

Cuando un átomo en el que hay un dipolo instantáneo se acerca a otro átomo, en éste último se *induce* un dipolo en la nube electrónica (ver figura 14. 6). De nuevo, es más probable que se origine un *dipolo inducido* en los átomos con mayor número de electrones moviéndose en un mayor volumen. A las interacciones que se dan entre átomos o moléculas en las que no existe carga ni momento dipolar permanente, como es el caso de los gases nobles, se les llama tipo *dipolo instantáneo-dipolo inducido*, aunque también se les conoce como de London o de van der Waals.

> Una interacción tipo **dipolo instantáneo-dipolo inducido** se observa entre las moléculas o los átomos que no presentan ni carga ni momento dipolar permanente. También se conocen como fuerzas de London o de van der Waals.

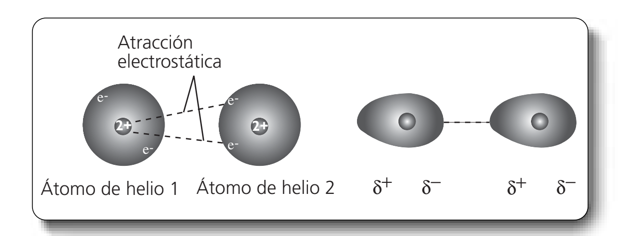


Figura 14.6
Inducción de un dipolo en un átomo.

CAPÍTULO 14

Recuerda que los radios de van der Waals son la mitad de las distancias que separan dos átomos cercanos (de gas noble o que forman parte de moléculas unidas por esta interacción débil) donde existen fuerzas del tipo de van der Waals. En la tabla 14.2 hemos colocado los radios de van der Waals para los gases nobles. Nota cómo se incrementan conforme crece el número atómico del gas noble.

Todo lo que acabamos de explicar para los átomos de los gases nobles, entre los cuales no hay enlace químico posible, también es aplicable para explicar las interacciones entre moléculas no polares. Analicemos el caso de los halógenos. Todos los halógenos están compuestos de moléculas diatómicas. Los átomos de todos los halógenos tienen en su capa de valencia siete electrones, de modo que si dos de ellos comparten uno de sus electrones, ambos tendrán completo su octeto. La interacción entre dos átomos que comparten un par de electrones es muy fuerte y se conoce como *enlace covalente;* se necesita una gran cantidad de energía para vencerla y separar a los átomos. La interacción que existe entre los átomos que constituyen una molécula de halógeno es de diferente naturaleza y de mucho mayor magnitud, que la que se da entre las moléculas de halógeno. La interacción molécula-molécula es del tipo *dipolo instantáneo-dipolo inducido*.

Así, entre los halógenos hay un enlace covalente que forma a la molécula, y una interacción *dipolo instantáneo-dipolo inducido* entre molécula y molécula. Se acostumbra escribir una línea para representar el enlace covalente entre dos átomos y una línea de puntos para ejemplificar la interacción de *dipolo instantáneo-dipolo inducido* entre dos moléculas (ver figura 14.7).

En el **enlace covalente** se comparten un par de electrones entre los dos átomos, lo que hace que esta interacción sea muy fuerte.

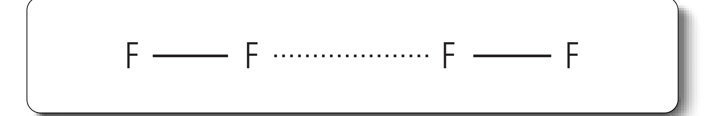


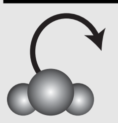
Figura 14.7
Dos tipos de enlace entre los átomos de flúor de una muestra de F_2, (uno marcado en forma continua y el otro con línea punteada).

El F_2 y el Cl_2 son gases a temperatura ambiente, con puntos de ebullición de 155 K y 238 K, respectivamente. A temperatura ambiente el Br_2 es un líquido y el I_2 es un sólido. De nuevo observamos que entre mayor sea el tamaño de las partículas que forman el material, más intensa será la interacción *dipolo instantáneo-dipolo inducido*, debido a que es mayor la *polarizabilidad* de las partículas. Esto se manifiesta de manera observable como un incremento en el punto de ebullición y de fusión.

En la tabla 14.4 se encuentran los datos de polarizabilidad para las moléculas de halogenuros de hidrógeno. Se puede observar que la polarizabilidad de la molécula aumenta con el tamaño del átomo de halógeno.

Tabla 14.4
Polarizabilidad de los halogenuros de hidrógeno.

Molécula	α**(Å³)**
HCl	2.6
HBr	3.6
HI	5.4



TE TOCA A TI:
Hidrocarburos gaseosos o líquidos

Busca los valores de la temperatura de fusión para los siguientes hidrocarburos: metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano.

Haz una gráfica de la masa molecular en función de la temperatura de fusión y comenta el resultado.

INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO

Además de los dipolos instantáneos y los dipolos inducidos, existen los dipolos permanentes. Las moléculas cuyos átomos tienen distinto valor de electronegatividad, presentan un dipolo permanente (ver al inicio de este capítulo para más información).

> El **dipolo permanente** se presenta cuando las moléculas contienen átomos con distinto valor de electronegatividad. Una molécula con dipolo permanente puede inducir un dipolo en otra molécula. Esta interacción se conoce como **dipolo-dipolo inducido**.

Una sustancia sin momento dipolar como el I_2, se puede disolver en una sustancia con un momento dipolo permanente, como la acetona, porque existe una interacción entre los dos tipos de molécula, llamada *dipolo-dipolo inducido*. El momento dipolar de la molécula de acetona es capaz de *inducir* un momento dipolar en la molécula de yodo. La acetona disuelve mejor al yodo que al bromo o al cloro, porque es más fácil polarizar a las moléculas más grandes (como la del yodo).

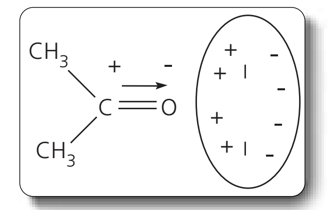


Figura 14.8
Interacción dipolo-dipolo inducido entre una molécula de acetona y una de yodo.

Este tipo de interacción es la responsable de que algunos líquidos polares sean miscibles en líquidos no polares. Por ejemplo, el etanol, que es una molécula polar, se utiliza como aditivo en algunas gasolinas. Las gasolinas son mezclas de hidrocarburos, y por lo mismo son sustancias no polares. El etanol se disuelve en los hidrocarburos debido a una interacción tipo dipolo-dipolo inducido.

INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO

Sería lógico suponer que la atracción entre las moléculas con dipolo permanente es mayor que aquella que ocurre entre las moléculas no polares. Si esto es efectivamente cierto, las temperaturas de fusión y ebullición de las sustancias polares deben ser mayores que las de sustancias no polares. Tratemos de comparar moléculas de masa molecular y estructura química semejante, como las que se muestran en la figura 14.9.

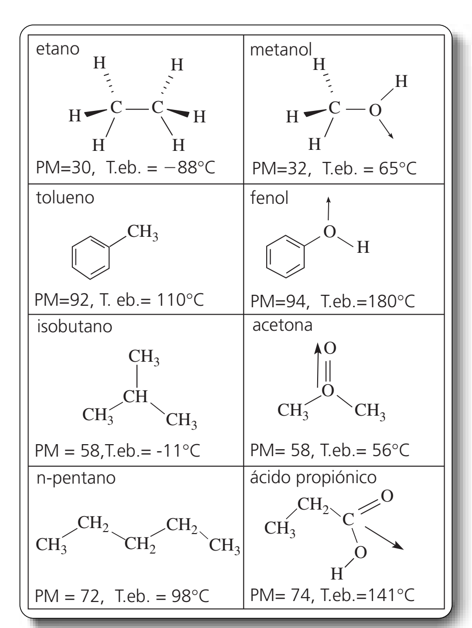


Figura 14.9
Temperaturas de ebullición de algunas sustancias polares y no polares. Las flechas indican la dirección del momento dipolar.

En general, cuando en una sustancia existen interacciones dipolo-dipolo, es muy probable que pueda disolverse en otra sustancia en la que también se encuentran estas interacciones. Es decir, una molécula con momento dipolar tendrá una fuerte interacción con otras moléculas que tengan momento dipolar, ya sean iguales a ella o distintas.

¿Por qué será entonces que el agua que es una sustancia polar, no es capaz de disolver al éter, ni al cloroformo, ni al aceite (formado por ácidos carboxílicos) si todas estas sustancias están formadas por moléculas polares?

Sigue leyendo para encontrar la respuesta.

PUENTES DE HIDRÓGENO

Entre los enlaces polares, un caso particularmente importante es el que se forma entre un átomo de hidrógeno y un átomo con un alto valor de electronegatividad, como el F, el O o el N. Estos átomos siempre tiene pares de electrones no compartidos al formar moléculas.

> La interacción entre el átomo de hidrógeno de una molécula, y un átomo con un alto valor de electronegatividad (como el O, el F y el N) de otra molécula, se conoce como **puente de hidrógeno**.

Un ejemplo de moléculas en las que tenemos este tipo de enlaces serían los alcoholes, que tienen como fórmula general

$$R\text{-}O^{(\delta-)}\text{-}H^{(\delta+)}$$

Los símbolos $\delta-$ y $\delta+$ se refieren a cargas parciales negativas y positivas, respectivamente. Esto significa que sobre el átomo junto al cual se escribieron, hay una carga negativa o positiva parcial, lo que justamente genera el momento dipolar. Como se puede ver en la figura 14.10, un átomo de hidrógeno enlazado a una molécula de metanol, puede interactuar fuertemente con uno de los pares de electrones no compartidos en el átomo de oxígeno de una molécula vecina, formando un "puente" entre dos moléculas de metanol.

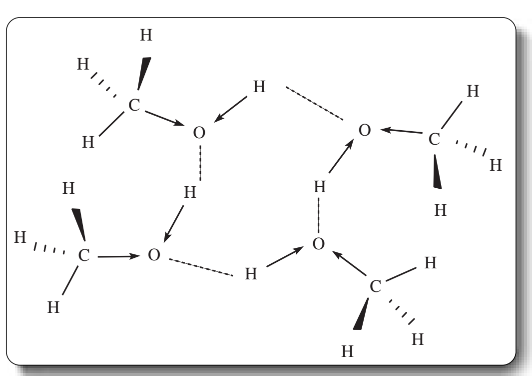


Figura 14. 10
Puentes de hidrógeno en el metanol. Las flechas representan los enlaces dipolares en cada molécula de metanol. Las líneas punteadas representan las interacciones tipo puente de hidrógeno.

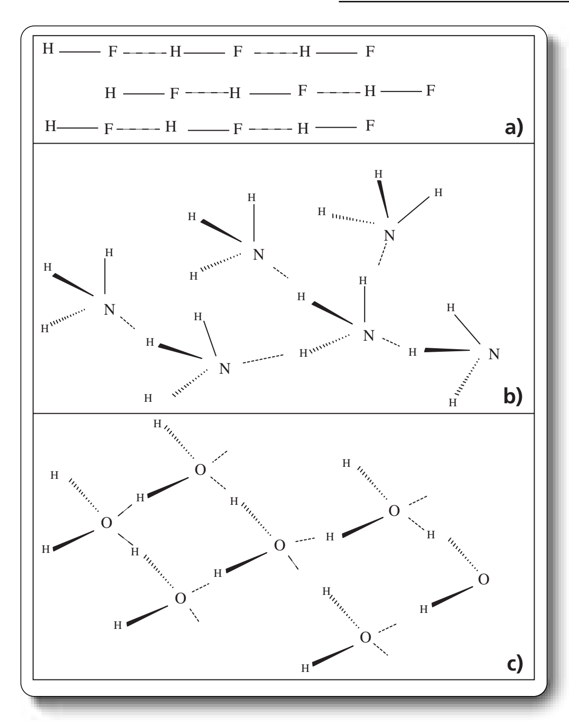
Esta interacción es mucho más fuerte que una interacción dipolo-dipolo en la que no existe puente de hidrógeno. Esto se manifiesta en las elevadas temperaturas de ebullición de los líquidos cuyas moléculas forman puentes de hidrógeno entre sí. Resulta muy ilustrativo comparar el éter metílico $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$, con el etanol $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$. Estas dos sustancias son isómeros, es decir tienen la misma fórmula condensada, pero el acomodo de sus átomos es distinto. Ambas tienen un momento dipolar diferente de cero (1.30 D para el éter y 1.69 D para el etanol). Sin embargo, entre las moléculas de éter metílico, $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$ no pueden formarse puentes de hidrógeno, pues en ellas los átomos de hidrógeno solamente se encuentran formando enlaces muy poco polares con los átomos de carbono.

En el etanol, $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ existe un enlace O-H que es muy polar, de manera que ese átomo de hidrógeno puede formar puentes con otros átomos de oxígeno en moléculas vecinas. Las diferencias físicas son notables: el etanol es un líquido a temperatura ambiente y su temperatura de ebullición es de 78°C, mientras que el éter metílico es un gas con una temperatura de ebullición igual a −25°C.

El agua, la sustancia más importante en nuestro planeta, está compuesta por moléculas polares capaces de formar puentes de hidrógeno de una manera única. Comparemos a la molécula de agua, H_2O, con algunas que podríamos considerar parecidas, compuestas sólo por átomos de hidrógeno y algún átomo muy electronegativo: el NH_3, el HF, el H_2S, el HCl. Todas estas moléculas pueden formar enlaces tipo puente de hidrógeno, y de hecho los forman, pero los puntos de ebullición (ver tabla 14.5) de estas sustancias nos dicen que las atracciones entre sus moléculas son mucho menores que las que se dan entre las moléculas de agua. ¿Qué característica estructural es la que hace al agua tan diferente?

Tabla 14.5
Temperaturas de ebullición de algunas sustancias con puentes de hidrógeno.

Sustancia	Temperatura ebullición (°C)	Momento dipolar (D)
H_2O	100.0	1.87
NH_3	−33.0	1.46
HF	19.9	1.92
HCl	−85.0	1.08
H_2S	−60.0	1.10



En la figura 14.11 se ve cómo se establecen los puentes de hidrógeno entre las moléculas de las diferentes sustancias analizadas. Podemos ver que, mientras el HF tiene sólo un átomo de hidrógeno para establecer puentes, el amoniaco, aunque tiene tres, sólo tiene un par de electrones no compartidos sobre el nitrógeno. El agua, en cambio, tiene dos átomos de hidrógeno unidos al átomo de oxígeno, que a su vez tiene dos pares de electrones no compartidos. Esto permite que cada molécula de agua pueda participar simultáneamente en cuatro enlaces de puente de hidrógeno. En el H_2S, el número de átomos de hidrógeno y el número de electrones no compartidos en el átomo electronegativo es el mismo que en el agua; sin embargo, su comportamiento es muy distinto al del agua, pues es un gas a temperatura ambiente.

Esto puede explicarse mediante la diferencia en los valores de electronegatividad entre el O (3.5) y el S (2.5). El carácter polar del enlace O-H es mucho más marcado que el del enlace S-H, ya que la electronegatividad del H es de 2.1. Los valores de momento dipolar para estas moléculas se encuentran en la tabla 14.5. Esto explica las distintas propiedades del H_2S.

Figura 14.11
Puentes de hidrógeno en el **a)** HF, el **b)** NH_3 y el **c)** H_2O.

TE TOCA A TI:
Polar con polar

Habiendo leído hasta aquí, debes poder contestar la pregunta planteada unos párrafos arriba:

¿Por qué será entonces que el agua que es una sustancia polar, no es capaz de disolver al éter, ni al cloroformo, ni al aceite (formado por ácidos carboxílicos) si todas estas sustancias están formadas por moléculas polares?

Piensa que para que el éter o el cloroformo se inserten en el seno del agua, las moléculas de ésta tienen que separarse primero unas de otras, venciendo las interacciones que hay entre ellas mismas. ¿Qué tipo de interacciones son las que existen entre las moléculas de agua? ¿Son éstas más o menos fuertes que las interacciones dipolo-dipolo?

CTS Salud:

Los puentes de la vida

Las moléculas de las que dependen los seres vivos están constituidas principalmente por cadenas de átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno. Las moléculas formadas solamente por este tipo de átomos, son muy poco solubles en agua, que es el medio en el que la vida surgió en nuestro planeta. La inmensa mayoría de las sustancias que dan estructura y energía a los seres vivos, tienen una importante cantidad de sitios polares en sus moléculas, lo que les permite disolverse en agua y así poder interactuar unas con otras. En la figura 14.12 se presenta una molécula de azúcar, un aminoácido y una base púrica, constituyentes respectivamente, de los carbohidratos, las proteínas y los ácidos nucleicos.

Las enzimas, como proteínas que son, están formadas por una cadena de aminoácidos que se pliega en el espacio y forma una estructura tridimensional específica, de suma importancia para sus funciones como catalizador. Los puentes de hidrógeno que se forman entre los grupos polares de los aminoácidos de la cadena, participan en la determinación de la forma en la que se pliega para formar una estructura tridimensional.

En los ácidos nucleicos tenemos un ejemplo más de la importancia de los puentes de hidrógeno en los sistemas vivos. Se sabe que los secretos de la vida se encuentran codificados en la estructura molecular del célebre ácido desoxirribonucleico, de cuya estructura helicoidal dependen en alto grado sus funciones en las células. Esta estructura de hélice se estabiliza precisamente por puentes de hidrógeno dentro de la misma cadena. Así, cuando la célula se va a dividir, la cadena puede desenrollarse sin que sea necesaria una gran cantidad de energía como la que se requeriría para romper enlaces más fuertes.

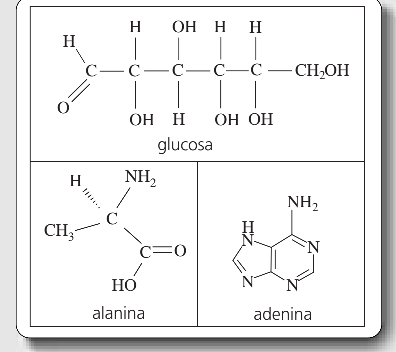


Figura 14.12 Algunas moléculas orgánicas importantes para la vida. Todas tienen grupos polares.

Interacciones ion-dipolo

Los compuestos formados por iones, como el NaCl, forman sólidos cristalinos en los que las partículas que los constituyen se encuentran fuertemente atraídos por lo que podemos llamar una interacción ion-ion. Sin embargo, esta interacción puede vencerse en muchos casos al poner a esa sustancia iónica en contacto con agua. Las moléculas de agua, con sus dipolos permanentes, pueden interactuar fuertemente con ambos tipos de iones, según se muestra en la figura 14.13. Algunos disolventes polares, como los alcoholes, también pueden ser capaces, en algunos casos, de vencer las interacciones ion-ion, para disolver a un compuesto iónico mediante interacciones ion-dipolo.

Las interacciones **ion-dipolo** se presentan entre moléculas con momento dipolar y los iones. La magnitud de estas interacciones es grande, y puede llegar a compararse con la de un enlace covalente.

Figura 14.13 Interacción de Na^+ y Cl^- con moléculas de agua.

En este capítulo hemos discutido las distintas interacciones en orden de menor a mayor intensidad. La magnitud de las interacciones ion-dipolo puede llegar a ser comparable con la de un enlace covalente. La intensidad de las distintas interacciones puede evaluarse experimentalmente por métodos termodinámicos, como la cantidad de calor desprendida al producirse la asociación de dos especies, A y B. En la tabla 14.6 se muestran algunos valores experimentales de entalpías de asociación, para los diferentes tipos de interacción.

Tabla 14.6
Entalpías de asociación para distintos tipos de interacciones.

Tipo de interacción	Ejemplos	Entalpía de asociación $-\Delta H$, kJ/mol
Dipolo instantáneo-dipolo inducido	H_2, CH_4, CCl_4	0.1 − 5kJ/mol
Dipolo-dipolo inducido	I_2 (disolvente polar)	2 − 5kJ/mol
Dipolo-dipolo	$NF_3 - NF_3$	5 − 20kJ/mol
Puente de hidrógeno	H_2O, HF, alcoholes	4 − 50kJ/mol
Ion-dipolo	$K(H_2O)^+$, $Cu(H_2O)^{2+}$	60,350 kJ/mol
Ion-ion	NaCl, CaO	400-500 kJ/(mol de pares iónicos)
Enlace covalente	H_2,F_2,Cl_2,	431, 154, 239 kJ/mol

En particular, cuando una especie se disuelve en un disolvente, el fenómeno se puede explicar como la asociación de la molécula del disolvente con la especie en cuestión. Al calor desprendido al pasar a un ion desde un estado inicial en fase gaseosa a un estado final rodeado de moléculas de agua, se le conoce como entalpía de hidratación, ΔH_{hidr}. Aquí la interacción es entre un ion y un número variable de moléculas de agua, que depende de la naturaleza del ion. La reacción sería

$$M^{n+}{}_{(g)} + mH_2O \rightarrow M(H_2O)_m{}^{n+}$$

Si M^{n+} es un ion monocargado y de radio grande, como el Cs^+, m es 6. Hay seis moléculas de agua situadas simétricamente alrededor del catión. Si el catión es uno más pequeño y/o más cargado, se rodeará de una segunda o aún una tercera capa de moléculas de agua. Por ejemplo se sabe que el número de moléculas de agua que rodean a un ión Mg^{2+} en disolución —su número de hidratación— es de 36. De hecho muchas sales de cationes di o trivalentes cristalizan en forma de hidratos, que suelen escribirse, por ejemplo $MX_2 \bullet nH_2O$, que significa que por cada fórmula molecular MX_2 hay en el compuesto cristalino, n moléculas de agua. Ejemplos de este tipo son: el $CuSO_4$, $5H_2O$, $NiCl_2$. $6H_2O$, $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$.

> La **entalpía de hidratación** se refiere al calor desprendido al pasar a un ion desde un estado inicial en fase gaseosa a un estado final rodeado de moléculas de agua.

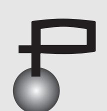
En la tabla 14.7 se muestran los valores de entalpía de hidratación para un conjunto de cationes con distintas propiedades.

De estos valores podemos concluir que hay dos variables importantes que influyen en la magnitud de la interacción entre un catión y las moléculas de agua. La más importante de estas variables es la carga; ya que las entalpías de hidratación de los iones diva-

Tabla 14.7
Cambio de entalpía de hidratación para diversos cationes.

M^{1+}	ΔH_{hidr} (kJ/mol)	M^{2+}	ΔH_{hidr} (kJ/mol)	M^{3+}	ΔH_{hidr} (kJ/mol)
Na^+	−405	Mg^{2+}	−1922	Al^{3+}	−4660
K^+	−321	Ca^{2+}	−1592	Fe^{3+}	−4376
Rb^+	−296	Sr^{2+}	−1445	In^{3+}	−4109
Cs^+	−263	Ba^{2+}	−1304	La^{3+}	−3283

lentes son mucho mayores que las de los monovalentes, y la interacción más fuerte la establecen con el agua los iones trivalentes. Además es posible ver que dentro de un grupo de iones de la misma carga, la interacción más fuerte la experimentan los de menor tamaño. Esto se debe a que en los más pequeños, la carga positiva se encuentra concentrada en un menor volumen, lo que es equivalente a decir que tienen una mayor densidad de carga positiva.



DEL PASADO:
Extracción de alcohol

Los seres humanos aprendieron a fermentar diversos productos vegetales para obtener bebidas con algún contenido alcohólico, como el vino y la cerveza, desde tiempos prehistóricos. Sin embargo, la separación del alcohol en forma pura tuvo que esperar muchos siglos, hasta que se desarrollaran las técnicas de destilación, con el correspondiente material de vidrio necesario. En los viejos manuscritos alquimistas se encontró una receta del siglo XII en el que se describe cómo se lograba separar el alcohol del vino:

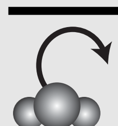
"Al mezclar un vino puro y muy fuerte con una tercera parte de sal, se obtiene un agua inflamable que arde sin consumir al material sobre el cual se vierte".

Efectivamente, el vino no es inflamable, pues su contenido de alcohol es menor al 15%, pero al añadir la sal, el alcohol se separa del agua, quedando, debido a su menor densidad, en la parte superior de la mezcla, donde puede encenderse.

Este proceso, de utilizar sal para facilitar la extracción de algún soluto molecular de una disolución acuosa es bastante empleado en nuestros laboratorios hoy en día y se le conoce con el nombre de expulsión salina.



Figura 14.14
Alquimista en su laboratorio.



TE TOCA A TI:
Expulsión salina

¿Por qué la sal "expulsa" alcohol fuera del agua? Sugerencia: piensa de qué tipo son las interacciones entre el agua y el alcohol y compáralas con las interacciones entre la sal y el agua.



DESCÚBRELO TÚ: **Fuerzas intermoleculares y solubilidad**

¿Cuándo es posible disolver una sustancia en otra?

Materiales

- Gradilla con 12 tubos de ensayo limpios y secos
- Agua destilada
- Metanol CH_3-OH
- Tetracloruro de carbono CCl_4
- Éter etílico (CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3)
- Acetona CH_3-CO-CH_3
- Yodo
- NaCl

Procedimiento

1. Dibuja las fórmulas desarrolladas de cada uno de los disolventes. ¿Cuáles de ellos tienen momento dipolar diferente de cero? ¿Cuáles de ellos pueden formar puentes de hidrógeno?

2. Nombra el tipo de fuerza intermolecular que mantiene unidas a las moléculas de cada uno de estos disolventes.

3. Prueba la miscibilidad de estos disolventes entre sí, anotando en la siguiente tabla una ✓o una ✘ según sean miscibles o no. También escribe, en cada caso, el tipo de fuerzas intermoleculares que actúan en cada combinación de dos disolventes.

	Éter	**Metanol**	**CCl_4**	**H_2O**	**Acetona**
Éter	•	•	•	•	•
Metanol		•	•	•	•
CCl_4			•	•	•
H_2O				•	•
Acetona					•

4. En un tubo de ensayo, coloca 1 mL de agua y 1 mL de éter. Añade ahora unas gotas de acetona y anota a cuál de las dos fases (agua o éter) se incorpora la acetona. ¿Por qué?

5. Disuelve un cristal *muy pequeño* de yodo en 1 mL de CCl_4. Ahora agrega acetona mililitro a mililitro, agitando después de cada adición, hasta completar 3mL.

6. Explica lo sucedido comparando las fuerzas intermoleculares que se dan entre el yodo y la acetona con las que se dan entre el yodo y el CCl_4.

7. Confirma tu explicación realizando el experimento a la inversa: disuelve un cristal pequeño de yodo en 1 mL de acetona y agrega hasta 3mL de CCl_4, agitando.

8. Mezcla en un tubo de ensayo 1mL de agua y 1 mL de acetona. Agrega un "espatulazo" de sal y agita. ¿Qué sucede y por qué?

9. Utiliza el diagrama de la figura 14.15 como ayuda y explica, en términos de interacciones disolvente-disolvente, soluto-soluto y disolvente-soluto.

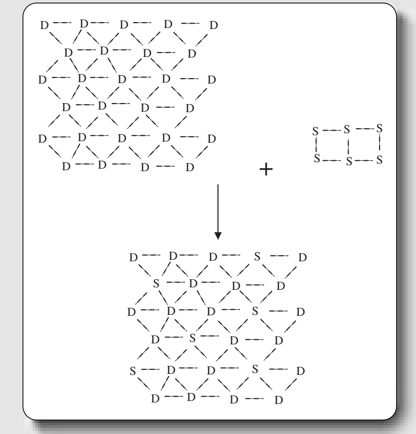


Figura 14.15
Esquema del proceso de solvatación de un soluto S en un disolvente D.

¿Cuándo es posible disolver una sustancia en otra?

DE FRONTERA:

Reconocimiento molecular

Colaboración de Anatoly Yatsimirsky.

Una conclusión evidente de lo expuesto en este capítulo, es que las interacciones intermoleculares son débiles, en particular en medio acuoso, ya que el agua debilita dramáticamente las fuerzas electrostáticas ya que rompe puentes de hidrógeno por competencia tanto con donadores como con aceptores de protones. Sin embargo, echando una mirada a los sistemas biológicos, vemos que varios procesos fundamentales como la replicación, las interacciones; anticuerpo-antígeno, la catálisis enzimática, etc., se realizan con asombrosa eficiencia debido a una acción muy bien organizada de estas débiles fuerzas intermoleculares en el agua.



Figura 14.16
Dr. Anatoly Yatsimirsky.

Como un ejemplo consideremos la interacción del antibiótico vancomicina con su "blanco" biológico, el dipéptido alanina-alanina, que es indispensable en la construcción de las paredes celulares de las bacterias. Esta molécula, la vancomicina, se asocia con aquellos péptidos que tengan a este fragmento terminal, alanina-alanina, mediante un conjunto de interacciones débiles que se muestran mediante líneas punteadas en la figura 14.17.

Sin embargo, si en el fragmento alanina-alanina se sustituye un grupo NH por O, éste se transforma en alanina-lactato. Este cambio, que podría parecer despreciable desde el punto de vista químico, hace que la afinidad de este fragmento por el antibiótico sea mil veces menor. Curiosamente, este mismo cambio químico ocurre en las paredes celulares de las bacterias que han desarrollado resistencia a la vancomicina. También otros cambios pequeños en la estructura del péptido, por ejemplo, la remoción de un grupo metílico, que convierte al fragmento alanina-alanina en alanina-glicina, llevan a cambios importantes en la afinidad entre el péptido y el antibiótico (ver tabla 14.8).

Tabla 14.8
Datos termodinámicos para la reacción de asociación entre el antibiótico vancomicina y varios fragmentos peptídicos.

	Alanina-alanina		Alanina-lactato		Alanina-glicina	
K_{Asoc}	2×10^4	L/mol	~ 10	L/mol	5×10^3	L/mol
ΔG^0	–24.8	kJ/mol	~ -6	kJ/mol	−21.3	kJ/mol

Entonces, podemos decir que la vancomicina "reconoce" a su blanco, ya que éste se une con el antibiótico a través de una multitud de interacciones débiles, como dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, etcétera, que actuando en conjunto resultan bastante poderosas.

A este fenómeno de interacción no-covalente fuerte y específica se le llama reconocimiento molecular.

Históricamente tuvo un gran impacto en esta área el descubrimiento y posterior desarrollo de ionóforos. Los ionóforos son ligantes capaces de transportar iones metálicos de diversos tipos, incluyendo a los de los metales alcalinos, a través de medios no-polares como pueden ser en particular las membranas biológicas. La complejación de los cationes de los metales alcalinos es muy difícil, ya que prácticamente son incapaces de formar enlaces covalentes. Por otro lado, una tarea especialmente difícil es la discriminación entre estos cationes, debido a que su comportamiento químico es muy similar. Prácticamente la única propiedad que se puede aprovechar para distinguirlos, es su tamaño.

Algunos ionóforos biológicos son carbohidratos o péptidos cíclicos, como por ejemplo, la valinomicina (ver la figura 14.18). Los ciclos grandes tales como los que se presentan en esta figura se llaman macrociclos, a diferencia de los ciclos comunes en moléculas orgánicas como el ciclohexano.

Los cationes metálicos se incluyen en la cavidad del macrociclo a través de interacciones ion-dipolo con grupos carbonílicos. En una mezcla de cationes Na^+ y K^+ en disolución, la valinomicina reconoce al K^+, porque el tamaño de la cavidad del macrociclo es perfectamente complementario para el tamaño de este catión.

En los años sesentas Charles J. Pedersen (de la compañía Du Pont) publicó la síntesis de una serie de ligantes macrocíclicos llamados éteres corona, que tienen capacidad de funcionar como ionóforos para cationes de metales alcalinos. Como se muestra en la figura 14.18, uno de estos ligantes, el 18-corona-6, tiene una afinidad a los cationes de sodio y potasio que es aún mayor que la de valinomicina, sin embargo es menos selectivo. Los ligantes bicíclicos, o criptandos, forman con estos cationes complejos más estables aún, debido a mejor preorganización y mayor número de átomos donadores, sin embargo la unión con cationes sigue siendo poco selectiva. Finalmente se han encontrado otra clase de macrociclos, los calix-coronas, que presentan una selectividad que sobrepasa la de la valinomicina, (ver datos de la tabla 14.9).

Como podemos ver, en algunos casos los sistemas químicos pueden alcanzar el nivel de reconocimiento molecular biológico.

Figura 14.17
Asociación del antibiótico vancomicina con un fragmento peptídico.

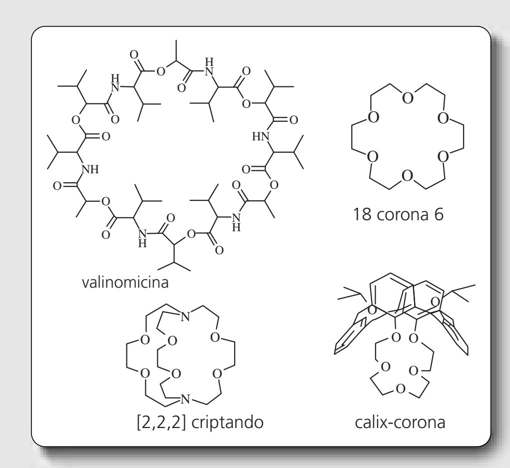


Figura 14.18
Algunos ionóforos naturales y sintéticos.

Tabla 14.9
Logaritmos de las constantes de complejación en CH_3OH.

	Valinomicina	18-corona-6	[2,2,2]criptando	Calix-corona
Na^+	0.9	4.4	8.0	2.6
K^+	4.7	6.1	10.8	9.0
$\Delta\log K_{K/Na}$	3.8	1.7	2.8	6.4

En general, la realización de reconocimiento molecular en sistemas químicos involucra el desarrollo de ligantes que específicamente complejen iones metálicos. También se buscan sustancias que actúen como "sensores" que reconozcan ciertas sustancias para aplicaciones analíticas o "interruptores" moleculares que permitan construir varios dispositivos moleculares, por ejemplo, elementos lógicos. Estos fenómenos se usan también para mejorar rendimientos de procesos de síntesis, aumentar la selectividad de catalizadores, o construir sistemas capaces de autoreplicación.



DE FRONTERA:

Micelas y liposomas

Colaboración de Miguel Costas.



Figura 14.19
El Dr. Miguel Costas Basín en su laboratorio de la Facultad de Química de la UNAM.

En este capítulo has aprendido acerca de las interacciones débiles entre átomos o entre moléculas de una misma especie química. Estas interacciones también están presentes cuando dos o más especies químicas diferentes forman una mezcla. Las propiedades de las mezclas dependen de todas las interacciones que se establezcan en ella. Un caso muy interesante e importante es el de mezclas de moléculas conocidas como anfifilos y el agua. Las moléculas anfifílicas están formadas por dos partes claramente diferenciables, una cadena o cola hidrocarbonada no polar larga (al menos 12 átomos de carbono) y una cabeza polar o iónica (ver figura 14.20).

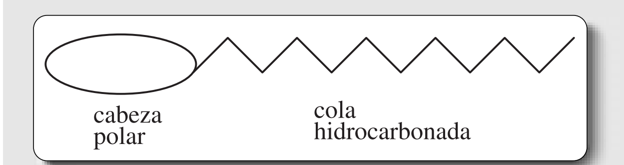


Figura 14.20
Moléculas anfifílicas, formadas por dos partes claramente diferenciables, una cadena hidrocarbonada no polar y una cabeza polar.

A un subgrupo de moléculas anfifílicas, se les conoce como tensoactivos ya que tienen la característica de ocupar la superficie del líquido disminuyendo la tensión superficial. Éste es, por ejemplo, el caso de los comúnmente llamados detergentes o jabones. Cuando las moléculas anfifílicas son disueltas en agua, se establecen distintas interacciones débiles entre sus partes y las moléculas de agua: la cabeza polar forma puentes de hidrógeno con el agua mientras que la interacción entre la cola hidrocarbonada y las moléculas de agua es del tipo dipolo-dipolo inducido, es decir conviven en la mezcla interacciones de magnitudes muy diferentes. Como la interacción tipo puente de hidrógeno es mucho más fuerte (o favorable) que la dipolo-dipolo inducido, se dice que la cabeza polar del anfifilo es hidrofílica mientras que la cola hidrocarbonada es hidrofóbica.

Así, los anfifilos tienen una naturaleza dual o "neurótica" ya que una parte de ellos, la cabeza polar, prefiere estar en contacto con el agua mientras que la otra, su cola hidrocarbonada, prefiere minimizar su contacto con ella.

Esta característica de los anfifilos, que proviene de las marcadas diferencias en la magnitud de las interacciones con el agua, tiene como consecuencia que sus moléculas se organicen en el seno del líquido formando micelas. Las más simples de ellas se llaman micelas esféricas (figura 14.21a).

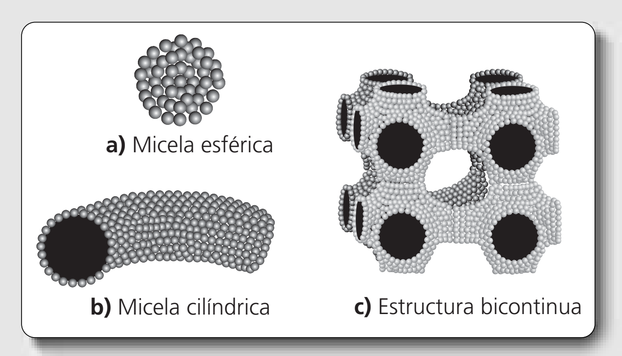


Figura 14.21
Distintos tipos de micelas. **a)** micela esférica; **b**) micela cilíndrica; **c)** estructura bicontinua.

Una micela esférica es un agregado molecular altamente organizado en el que las cabezas polares de los anfifilos están ubicadas en la superficie de la esfera, en contacto con el agua, y las colas hidrofóbicas en su

interior, alejadas del agua. Esta geometría permite maximizar los contactos entre el agua y las cabezas polares y, además, minimizar aquellos entre las colas hidrofóbicas y el agua. En el interior de las micelas esféricas, las cadenas hidrocarbonadas no están alineadas, sino que se encuentran interaccionando unas con otras de la misma forma en que lo hacen en el hidrocarburo líquido (ver figura 14.22).

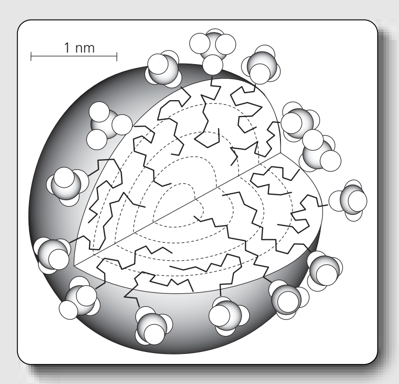


Figura 14.22
Interior de las micelas esféricas. Se observa como las cadenas se encuentran interaccionando unas con otras.

Las micelas esféricas son organizaciones pequeñas. Por ejemplo, el diámetro típico de una micela esférica es de 30 a 50 Å. Por ello, a pesar de que una disolución de un anfifilo en agua contiene una inmensa cantidad de micelas en el seno del líquido, ésta aparece a simple vista incolora y transparente. Un sistema micelar es macroscópicamente homogéneo pero microscópicamente heterogéneo, con una gran organización a este nivel. Los anfifilos en agua también pueden organizarse en otras geometrías como la cilíndrica (ver figura 14.21b) y las llamadas estructuras bicontinuas o microemulsiones (figura 14.21c). Es posible transitar de una de estas organizaciones a otra cambiando la concentración del anfifilo en el agua o la temperatura de la mezcla. También es posible formar micelas invertidas empleando un disolvente no polar (un hidrocarburo lineal, por ejemplo) y dejando sólo trazas de agua en la mezcla. En este caso, las cabezas polares o iónicas del anfifilo rodean a esta pequeña cantidad de agua que constituye el centro, o alberca, de la micela invertida, y las colas no polares apuntan hacia el disolvente no polar. La formación de todos los tipos de micelas queda caracterizada por la concentración micelar crítica (cmc). A partir de la cmc los anfifilos se organizan como micelas, mientras que a concentraciones menores, los anfifilos están distribuidos aleatoriamente en el disolvente. Las cmc, cuyos valores varían en el rango de 10^{-1} a 10^{-5} M para distintos anfifilos, puede determinarse midiendo diversas propiedades termodinámicas y espectroscópicas como función de la concentración del anfifilo (figura 14.23).

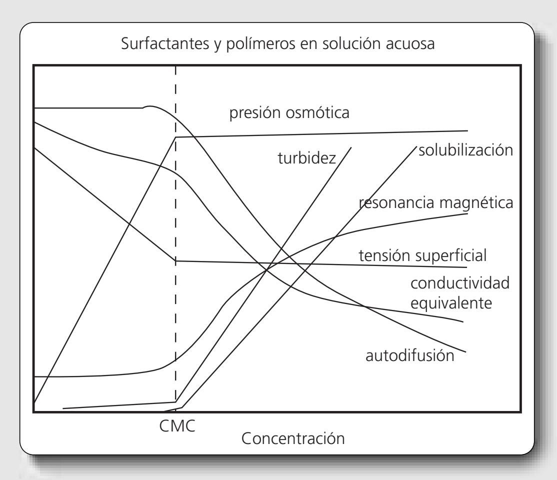


Figura 14.23
Propiedades termodinámicas y espectroscópicas en función de la concentración de anfifilo.

La formación de micelas depende de un balance sutil entre las distintas interacciones débiles presentes en la mezcla. Entre los avances científicos de frontera más importantes en el estudio de las micelas está el haber logrado comprender el papel que juega cada una de esas interacciones débiles. Estas interacciones son: agua/cabeza polar, agua/cola hidrocarbonada, cola/cola y agua/agua. Por mucho tiempo se pensó que la interacción agua/cola era repulsiva, de tal forma manera que la manera de disminuir su efecto desfavorable para el mezclado era formar una estructura, la micela, que minimizase los contactos agua/cola. A la tendencia de grupos no polares a separarse del agua se le conoce como efecto hidrofóbico, nombre científico con el que se expresa el dicho popular de que “el agua y el aceite no se gustan”.

Sin embargo, se ha demostrado convincentemente que la interacción agua/cola es atractiva, de la misma magnitud que la también interacción atractiva cola/cola pero menor a la interacción agua/cabeza polar. Se sabe ahora que las micelas se forman porque la interacción atractiva agua/agua es mucho mayor a las otras tres, no porque el agua y las colas hidrocarbonadas se repelan. En este sentido, el agua es una sustancia egocéntrica y racista, que prefiere estar en contacto consigo misma en lugar de interaccionar con los que la rodean.

Las micelas tienen muchas aplicaciones industriales y tecnológicas. La mayoría de estas aplicaciones prácticas se basan en su capacidad para secuestrar del medio acuoso a otras moléculas no polares. Si agregamos una sustancia no polar a una mezcla que contenga micelas, esta sustancia tenderá a colocarse en el interior de la micela. Por ejemplo, puede disolverse mucho más benceno en una disolución con micelas que en agua pura. Así, las micelas se emplean para secuestrar, y después separar, del agua a muchos contaminantes no polares que se encuentran a bajas concentraciones en ella. Esta acción "solubilizante" de las mezclas de anfifilos en agua ha hecho mas eficiente la llamada recuperación terciaria de petróleo. En la recuperación o extracción primaria el petróleo sale de los pozos por la elevada presión a la que se encuentra en su interior. La recuperación secundaria consiste en inyectar agua a altas presiones para, en una acción meramente mecánica, empujar al petróleo a salir del pozo. Estas dos recuperaciones sólo logran sacar de los pozos entre el 30 y 45% del petróleo en el pozo, mientras que la cantidad restante se queda adherido a las rocas del subsuelo, atrapado en pequeños espacios entre ellas. Para sacar a este petróleo, se realiza la recuperación terciaria, donde también se inyecta agua pero esta vez con anfifilos. Los que se utilizan están organizados como microemulsiones (figura 14.21c) que atrapan a las moléculas no polares que constituyen el petróleo y, con ello, aumentan la eficiencia de la extracción.

Hay moléculas anfifílicas que son cruciales para la vida. El ejemplo más importante es el de los fosfolípidos (figura 14.24) que forman todas las membranas celulares.

$$
\begin{array}{lllll}
H_2COOCR & & & & \alpha' \\
\quad | & & & & \\
R'COOCH & & O & & \beta \\
\quad | & & \| & & \\
H_2C - & O - & P & - OH & \alpha \\
 & & | & & \\
 & & OH & &
\end{array}
$$

Ácido fosfatídico

Figura 14.24
Fórmula química de un fosfolípido. Se presenta el ácido α fosfatídico, un derivado de la glicerina con un grupo fosfato.

Cuando un fosfolípido se disuelve en agua se forman estructuras denominadas liposomas o vesículas (figura 14.25a).

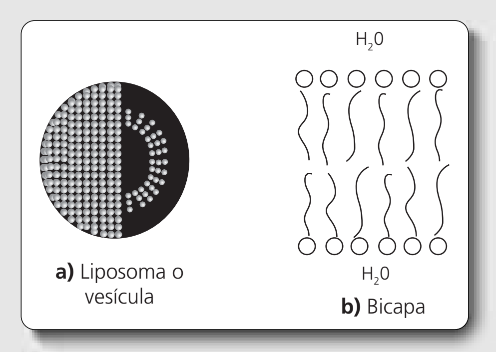


Figura 14.25
a) Estructura de liposomas o vesículas.
b) Formación de una bicapa.

Estas organizaciones consisten en capas o hileras dobles de anfifilos donde las colas no polares están en contacto unas con otras y las cabezas polares están en contacto con el agua (figura 14.25b). Los liposomas pueden ser unilamelares, es decir tener una sola doble capa, o multilamelares cuya estructura es semejante a la que encontramos en las cebollas. Los liposomas unilamelares son el modelo más primitivo de célula y, por ello, se emplean para estudiar y entender diferentes aspectos de las membranas celulares tales como flexibilidad, habilidad para dejar pasar algunas moléculas o iones y detener a otros, y las interacciones que establecen con algunas proteínas.

Por su estructura en bicapas, el centro de los liposomas puede ser una alberca de agua o un medio hidrofóbico. En el primer caso, los liposomas pueden albergar en su interior a moléculas polares mientras que en el segundo atrapan a moléculas no polares. Estas habilidades de los liposomas los han colocado en la frontera de la investigación farmacéutica ya que pueden ser empleados como vehículos de fármacos que pueden ser solubles o insolubles en agua.

En la actualidad los liposomas se emplean para curar enfermedades de la piel y en productos cosméticos. En estas aplicaciones, pequeñas concentraciones del fármaco son atrapadas en liposomas que, a su vez, se dispersan en una crema para su aplicación. La acción mecánica de frotar estas cremas contra la piel introduce el fármaco en las células sobre las que se quiere actuar, para curar una infección o para evitar temporalmente la formación de arrugas. Han quedado lejos los tiempos en los que, para curar alguna enfermedad de la piel, el paciente tenia que ingerir grandes dosis de algún fármaco en forma de pastillas. A la fecha, sólo se ha logrado emplear liposomas como vehículos de fár-

macos para la piel. En un futuro, esperemos que no muy lejano, es probable que aprendamos a llegar a todos los órganos humanos. Una de las grandes ventajas del empleo de liposomas para transportar fármacos a los lugares donde se desea que actúen es que las dosis necesarias serían mucho mas bajas que las actuales, reduciendo o desapareciendo muchos de los efectos secundarios que en muchas ocasiones son no sólo desagradables sino también dañinos. El factor limitante para lograr este tipo de aplicaciones es que aún no hemos sido capaces de entender, controlar y manipular la fusión de membranas o, mejor dicho, la fusión de un liposoma con una membrana celular (figura 14.26).

No basta con atrapar a un cierto fármaco que, por ejemplo, actuará en las células del hígado y ser capaz de hacerlo llegar a este órgano. Para poder liberar al fármaco y que éste ejerza su acción curativa, es necesario también lograr que ese liposoma se funda con la membrana de las células. La fusión de membranas es un problema que la ciencia aún no ha logrado entender. En esta área, como en muchas otras, la naturaleza es mucho más diestra que nosotros. Mientras que por un lado existen membranas que no se funden, como por ejemplo las de las células de la piel o del estómago, por otro nuestra vida misma inicia con la fusión de dos membranas, la del óvulo y la del espermatozoide.

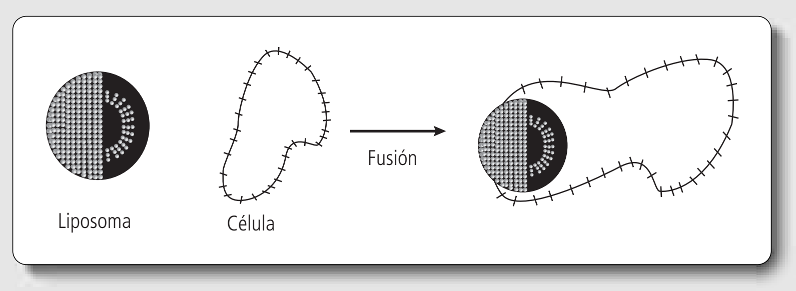


Figura 14.26
Esquema de la fusión de un liposoma con una membrana celular.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. ¿Qué elementos de la tabla periódica son gases a temperatura ambiente? ¿Cómo puedes explicarlo?
2. Calcula el porcentaje de carácter iónico de las otras tres moléculas de la tabla 14.1 y compáralo con el 41.2% del HF.
3. Haz una lista de todas las sustancias gaseosas que conoces y dibuja su estructura de Lewis. Intenta generalizar las propiedades que tienen en común las partículas que forman estas sustancias.
4. En cada una de los incisos siguientes se presenta una pareja de sustancias, de las cuales una es gaseosa a temperatura ambiente y la otra no. En cada pareja, señala cuál es la sustancia gaseosa.
   a) CO_2 y H_2CO
   b) CCl_4 y CF_4
   c) Cl_2 y Br_2
   d) CH_3-O-CH_3 y CH_3-CH_2-OH
   e) CH_2Cl_2 y CH_4
   f) LiH y HCl
   g) ClF y NaF
   h) CS_2 y CO_2

5. Relaciona las siguientes columnas, asociando los hechos de la izquierda con el tipo de interacción que los gobierna.

Hechos	Tipos de interacción
Interacción sal en agua	dipolo instantáneo-dipolo inducido
Formación de la mezcla agua-etanol	ion-ion
El Br_2 es líquido	ion-dipolo
La molécula de bromo es diatómica	dipolo-dipolo inducido
La temperatura de fusión del NaCl es muy alta	dipolo-dipolo
El azúcar forma cristales	covalente
$I_2 + I^-$ forman I_3^-	ion-dipolo inducido
El I_2 se disuelve	dipolo-dipolo

6. Explica, en términos de fuerzas intermoleculares, por qué la gasolina flota sobre el agua.

7. Con esta misma idea, di –sin ir a probarlo– ¿qué es lo que está arriba en una mezcla aceite-vinagre en el aderezo de la ensalada sin agitar?

8. Explica si cada una de las siguientes moléculas tienen momento dipolo permanente. Haz un dibujo de cada una y señala dónde se encuentra el vector momento dipolar.

a) Benceno
b) CCl_4
c) Ácido benzoico
d) CO_2
e) Cloro benceno
f) etanol
g) 1,2 diclorobenceno
h) acetona
i) 1,4 diclorobenceno
j) eteno
k) CH_2Cl_2
l) dicloroeteno

9. En las siguientes parejas de sustancias, elige a la que creas que tenga mayor punto de fusión y explica tu respuesta.

a) CF_4 *vs.* CCl_4
b) Cis-dicloroetileno *vs.* trans-dicloroetileno
c) Etanol *vs.* butanol
d) Benceno *vs.* ácido benzoico
e) CO *vs.* NO
f) Benceno *vs.* hexaclorobenceno
g) HF *vs.* HCl
h) Benceno *vs.* naftaleno

10. En el capítulo 7 (gases), se comentó que los tanques de buceo se llenan con oxígeno diluido con helio, en lugar de nitrógeno. Con base en las interacciones químicas débiles, explica por qué el helio se disuelve menos en la sangre que el nitrógeno.

11. Al agregar sal a un refresco con gas, éste se sale. ¿Por qué? Piensa... ¿Qué tipo de interacción existe entre el gas (CO_2) y el agua del refresco, y cuál es la que existe entre la sal (NaCl) y el agua?

12. Coloca un pequeño cristal de yodo en un tubo de ensayo con aproximadamente 5mL de agua y agita muy bien. El yodo se disuelve _____________(total o parcialmente). Ahora agrega al mismo tubo una punta de espátula de KI y agita. La solubilidad del yodo _________(aumentó o disminuyó) al agregar KI. Esto se debe que se llevó a cabo la siguiente reacción:

$$I_2 + K^+ + I^- \rightarrow K^+ + I_3^-$$

¿Cómo llamarías a la interacción que provocó la formación del I_3^-?

13. Analiza los datos de la tabla 14.7 y haz una estimación del valor de ΔH_{hidr} para el Li^+ y para el Ra^{2+}.

BIBLIOGRAFÍA

Cobb, C., Goldwhite, H., *Creations of Fire*, Plenum Press, Nueva York y Londres, 1995.

Huheey, J.E., Keiter, E.A. Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity* . 4ª Ed. Nueva York, 1993.

Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Krongber, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Son Ltd; 1998.

Lehn, J.M., *Supramolecular Chemistry*: *Concepts and Perspectives: A Personal Account* John Wiley & Son Ltd; 1995.

Schneider, H.J., Yatsimirsky, A.K., *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Son; 2000.

Vogtle,F., *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, John Wiley & Son Ltd; 1993.

Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1991.

CAPÍTULO 15



Interacciones químicas fuertes

TEMARIO

CON ESCEPTICISMO:
Con los átomos, las moléculas

La empatía entre las personas es algo real. Al igual que hay personas que nos enamoran hay quienes simplemente “no nos caen bien”, ¿tendrá esto una explicación científica?

Entre los átomos también hay simpatías y antipatías. Los gases inertes son los ermitaños, porque no se juntan ni con ellos mismos. Para los metales alcalinos los halógenos tienen un encanto especial. Los halógenos se seducen entre ellos y les gusta formar moléculas consigo mismos. Al carbono le atrae formar cadenas y anillos con otros átomos de carbono. Y así, cada átomo muestra sus preferencias y sus fascinantes propiedades.

¿Por qué un átomo se junta con otros y forma moléculas, y otros no se juntan con nadie? ¿Por qué y cómo se pueden formar los enlaces? ¿Qué es lo que mantiene a un átomo unido con otro, y qué es lo que provoca que el enlace se rompa? ¿Existe algún modelo que permita explicar el enlace químico?

Otra vez, el enlace entre los átomos es algo que se puede modelar. Los modelos de enlace nuevamente son extraordinarias creaciones humanas, que explican sin duda una enorme cantidad de información experimental concerniente a la reactividad.

A los enlaces no los vemos pero los sentimos. Que el agua hierva a 100°C cuando se encuentra a nivel del mar es una consecuencia de los enlaces que existen entre los átomos que la forman, los que a su vez determinan los enlaces que se presentan entre sus moléculas. El hecho de que cada sustancia presente una temperatura de ebullición y una temperatura de fusión característica es un producto directo del tipo de enlace que hay entre los átomos y entre las moléculas de las sustancias.

Oscar Wilde en alguna ocasión dijo que *“el verdadero misterio del mundo es lo que se ve, no lo invisible”* Si es así, en el enlace no hay misterio, ¿o será por que hay modelos de enlace que el enigma desaparece? Si así fuera, habría que buscar un modelo que explicara la empatía humana, ¿no crees? Tú, ¿qué piensas?

Figura 15.1
Los átomos forman moléculas, y a todos los modelamos. Incluso podemos decir cuáles son sus distancias de enlace y los ángulos. En la figura, compuestos de ytrio con nitrógeno.

ENLACE IÓNICO

En el capítulo 4 estudiaste que existen sustancias que forman sólidos cristalinos con altos puntos de fusión, que no conducen la corriente en ese estado pero se vuelven buenos conductores al fundirlos o disolverlos en agua. Consideramos razonable suponer que están compuestos por partículas con carga positiva y negativa, acomodadas en el espacio de manera que se puedan maximizar las atracciones entre cargas opuestas, y las repulsiones entre cargas iguales se minimicen. Esto sucede cuando en el arreglo de esas partículas cargadas o iones, los positivos se encuentran rodeados de negativos y viceversa, como en el caso del cloruro de sodio.

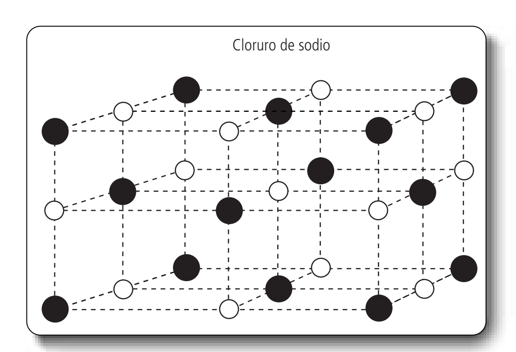


Figura 15.2
El número de coordinación en el NaCl es 6:6. Cada ion esta rodeado por seis iones que tienen carga opuesta a él.

En el cloruro de sodio (NaCl), cada ion Na^+ tiene a su alrededor seis iones Cl^-, colocados en los vértices de un octaedro, mientras que a su vez, cada ion Cl^- está dentro de un octaedro formado por seis iones Na^+. Por esta razón se dice que el *número de coordinación* del Na^+ en el NaCl es de seis, igual que el del Cl^-; también se dice que este compuesto tiene coordinación 6:6. Esto se puede ver en la figura 15.2.

El número de coordinación de un ion dentro de una estructura cristalina, es el número de iones con carga opuesta que tiene como primeros vecinos.

Sin embargo, no todos los sólidos cristalinos se arreglan igual. Dependiendo de la estequiometría de la sal (AB, AB_2, A_2B_3, etcétera) y del tamaño de los cationes y los aniones, existen otros arreglos cristalinos. En las estructuras siempre se busca que el acomodo en el espacio presente máximas atracciones entre cargas opuestas y mínimas repulsiones entre cargas iguales.

Razón de radios y empaquetamiento

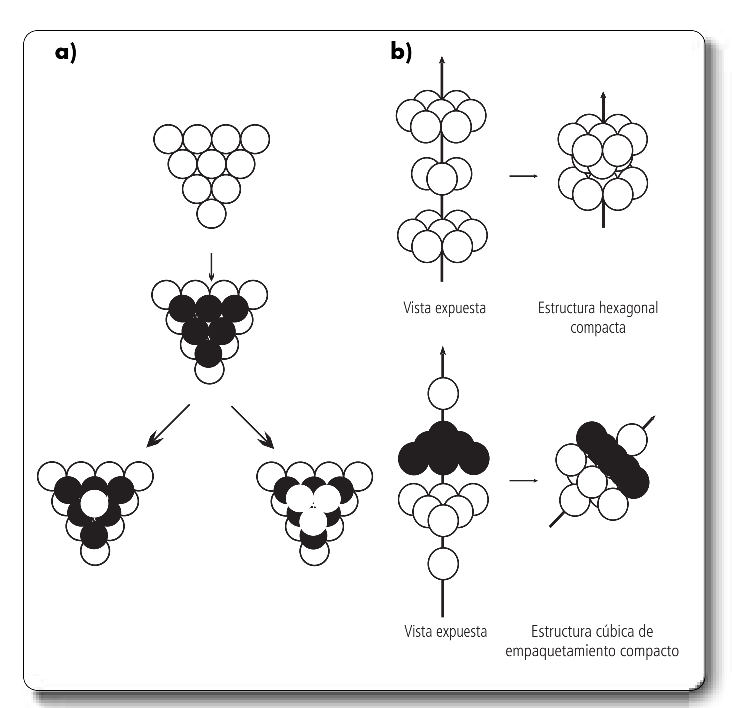


Figura 15.3
Ejemplos de empaquetamiento. **a)** Empaquetamiento compacto de esferas en un plano. **b)** En esta figura se puede observar el empaquetamiento hexagonal y cúbico.

En los sólidos existentes en la naturaleza, los átomos o iones que los conforman se encuentran ordenados en lo que se conoce como un empaquetamiento compacto, en el que se acomodan la mayor cantidad posible de átomos o iones por unidad de volumen. Un empaquetamiento compacto de esferas en un plano se muestra en la figura 15.3a. La manera de colocar una segunda capa de esferas sobre ésta, de modo que el empaquetamiento sea lo más compacto posible, es colocándolas sobre los huecos de la primera capa, como se ve en la figura.

Para colocar la tercera capa de esferas, surgen dos posibilidades. La primera es ponerlas de modo que queden alineadas con las de la primera capa, en lo que se conoce como un empaquetamiento hexagonal compacto, o bien se puede colocar la tercera capa de esferas desplazadas con respecto a la primera, en lo que se conoce como un empaquetamiento cúbico compacto. En la figura 15.3b queda claro por qué estos empaquetamientos reciben los nombres de hexagonal y cúbico.

Como generalmente los aniones son más grandes que los cationes, imaginemos que estos empaquetamientos de esferas están constituidos únicamente por aniones, y que los cationes se acomodan en los huecos que quedan entre las capas sucesivas de aniones. En la figura 15.4 se muestran los dos tipos de huecos que existen entre dos capas adyacentes de aniones en un empaquetamiento compacto: huecos tetraédricos, rodeados de 4 aniones, y huecos octaédricos, rodeados de seis aniones. Como los huecos tetraédricos son más pequeños que los huecos octaédricos, la ocupación de unos u otros por los cationes dependerá de la relación entre el tamaño de los cationes y el tamaño de los aniones, para lo cual se utiliza la relación de los radios iónicos, r^+/r^-.

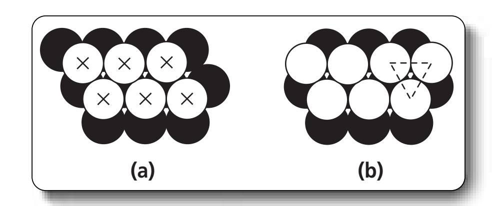


Figura 15.4
Tipos de huecos presentes en dos capas adyacentes de aniones en un empaquetamiento compacto. **a)** Los huecos se encuentran por debajo de las esferas oscuras. **b)** Los huecos octaédricos se observan como puntos blancos entre las esferas.

En la tabla 15.1 se muestran algunos ejemplos de geometría para sustancias iónicas con diversas razones de radios. En la figura 15.5 se observan las estructuras cristalinas correspondientes.

Tabla 15.1
Relación de radios, número de coordinación del catión y geometría para algunos ejemplos de sólidos cristalinos.

Razón de radios r^+/r^-	No. de coordinación del catión	Geometría	Ejemplo
$r^+/r^- < 0.414$	4	Tetraédrica	ZnS
$0.414 < r^+/r^- < 0.732$	6	Octaédrica	NaCl, TiO_2
$0.732 < r^+/r^- < 1.00$	8	Cúbica	CsCl, CaF_2

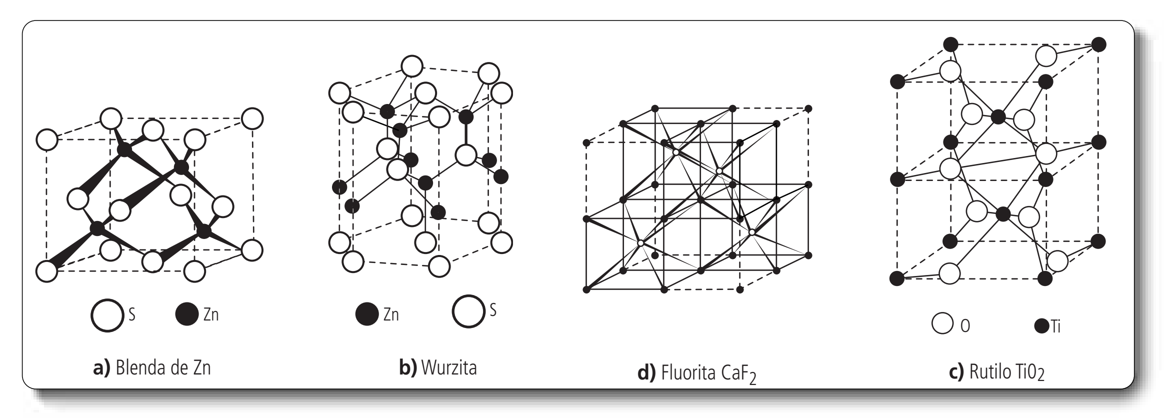


Figura 15.5
Ejemplos de estructuras cristalinas. **a)** y **b)** Sulfuro de zinc (ZnS)en sus dos formas cristalinas. **c)** Fluorita, CaF_2. **d)** Óxido de titanio (TiO_2) en su forma cristalina llamada rutilo.

Energía de red cristalina

Los iones en un cristal se acomodan de manera que las repulsiones sean mínimas y las atracciones máximas. La energía que mantiene unidos a los iones en un cristal se puede evaluar cuantitativamente.

Supongamos que tenemos solamente a un catión M^+ y a un anión X^-, inicialmente separados a una distancia infinita y que los acercamos hasta llegar a su distancia de enlace, r.

$$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(g)$$

La energía potencial de este sistema, en el que la interacción es puramente electrostática, se deriva de la ley de Coulomb, y es igual a

$$E = -\frac{Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

donde Z^+ y Z^- son respectivamente la carga del catión y del anión, e es la unidad de carga o carga del electrón, 1.60210×10^{-19} C, r es la distancia que separa al catión del anión, $4\pi\varepsilon_0$ es el término correspondiente a la permisividad del vacío de la ley de Coulomb y vale 1.11265×10^{-10} $C^2J^{-1}m^{-1}$.

Esta energía se conoce como la **energía potencial electrostática** y es la energía existente entre un par de iones. Cuando las partículas tienen cargas opuestas sabemos que se atraen, al igual que reconocemos que las partículas con cargas iguales se repelen. Si las cargas son opuestas, la energía potencial electrostática tiene forzosamente signo negativo, con lo cual concluimos que la energía potencial electrostática será negativa cuando en el sistema haya interacciones atractivas.

La **energía potencial electrostática** es la energía existente entre un par de iones, y tiene signo negativo al tratarse de una interacción entre partículas de signos opuestos. Cuando las partículas tienen signos opuestos, la interacción es atractiva y la energía potencial electrostática es negativa.



Figura 15.6
Max Born (1882-1970). Físico alemán que adoptó después la nacionalidad británica. Obtuvo el Premio Nobel de Física en 1954 por su interpretación estadística del cuadrado de la función de onda. Fue maestro de cuatro premios Nobel: Fermi, Heisenberg, Stern y Pauli.

Esta expresión sólo nos sirve para describir la energía potencial de un par de iones de cargas opuestas y separados por una distancia r, pero si queremos describir la energía potencial en un cristal compuesto por una gran cantidad de aniones y cationes, será necesario tomar en cuenta todas las atracciones y repulsiones que se dan en ese cristal, que serán distintas según sea el tipo de arreglo geométrico en el que se encuentren acomodados los iones. Es decir, la expresión completa deberá incluir términos negativos, que representan las atracciones entre iones de carga opuesta, y términos positivos, que representan las repulsiones entre iones de la misma carga.

Para resolver este problema, Max Born y Alfred Landé desarrollaron una ecuación que permite calcular el cambio de energía asociado a la formación de un mol de MX cristalino a partir de un mol de iones M^+ y un mol de iones X^-, en estado gaseoso,

$$M^+(g) \quad + X^-(g) \rightarrow MX(s)$$

A esta cantidad se le llamó **energía de red cristalina**, U_0, y la fórmula para calcularla es la siguiente:

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_o r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (15.1)$$

En esta ecuación, N es el número de Avogadro, 6.022 x10^{23} mol^{-1}, necesario porque se considera la formación de un mol de MX; A es la constante de Madelung. La constante de Madelung es distinta para los diferentes arreglos cristalinos porque toma en cuenta las atracciones y las repulsiones entre los iones de distinta carga que componen el cristal, según su disposición geométrica. En la tabla 15.2 se presentan valores de la constante de Madelung para algunos cristales iónicos.

Tabla 15.2
Constantes de Madelung para algunos cristales iónicos.

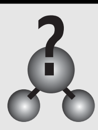
Estructura	Número de coordinación	A (constante de Madelung)
Cloruro de cesio (CsCl)	8:8	1.76267
Cloruro de sodio (NaCl)	6:6	1.74756
Blenda de zinc (ZnS)	4:4	1.63805
Wurtzita (ZnS)	4:4	1.64132
Fluorita (CaF_2)	8:4	2.51939
Rutilo (TiO_2)	6:3	2.3850

El valor de n en la ecuación (15.1) corresponde al llamado exponente de Born. Algunos ejemplos de estos valores se presentan en la tabla 15.3. En la misma tabla se observa la configuración electrónica del ion abreviada utilizando el símbolo del gas inerte correspondiente.

Tabla 15.3
Valores del exponente de Born para distintos iones.

Configuración electrónica del ion	Ejemplo	*n*
[He]	Li^+, Be^{2+}	5
[Ne]	Na^+, Mg^{2+}, F^-, O^{2-}	7
[Ar]	K^+, Ca^{2+}, Cl^-, S^{2-}	9
[Kr]	Rb^+, Sr^{2+}, Br^-	10
[Xe]	Cs^+, Ba^{2+}, I^-	12

La **energía de red cristalina** es el cambio de energía asociado a la formación de un mol de MX cristalino a partir de un mol de iones M^+ y un mol de iones X^-, en estado gaseoso.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Energía de red cristalina

Utiliza los siguientes datos para calcular la energía de red cristalina del cloruro de sodio mediante la ecuación de Born-Landé.

Datos:

$A = 1.74756$ (constante de Madelung para un arreglo tipo NaCl)

$N = 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1} (Número de Avogadro)

$Z^+ = 1$ (la carga del ion Na^+)

$Z^- = -1$ (la carga del ion Cl^-)

$e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C (la carga de un electrón)

$4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \times 10^{-10}$ C^{2}J^{-1}m^{-1}

$r_0 = 2.81 \times 10^{-10}$ m (la suma de los radios iónicos de Na^+ y Cl^-)

$n = 8$ (promedio de los valores para el Na y el Cl, se obtiene de la tabla 15.3)

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) = \frac{(1.74756)(6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1})(+1)(-1)(1.6021 \times 10^{-19}\text{C})^2}{(1.11265 \times 10^{-10}\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1})(2.83 \times 10^{-10}\text{m})}\left(1-\frac{1}{8}\right)$$

$$U_0 = -750{,}619.36 \text{ J mol}^{-1} = -750.619 \text{ kJ mol}^{-1}$$

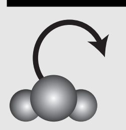
Esto quiere decir que al reaccionar un mol de iones Na^+ con un mol de iones Cl^-, ambos en estado gaseoso, para dar un mol de NaCl cristalino, se desprenden 750.619 kilojoules de energía, o bien que un mol de NaCl es 750.619 kilojoules más estable que un mol de iones gaseosos de Na^+ y un mol de iones gaseosos de Cl^- por separado.

De acuerdo con la ecuación de Born-Landé, para calcular la energía de red cristalina es necesario conocer la naturaleza cristalina, porque la constante de Madelung depende del arreglo de los iones en el cristal. Para simplificar este problema, y que no fuera necesario conocer la naturaleza del cristal, en 1933 Anatoly Fedorovich Kapustinskii, propuso una ecuación más general y más sencilla de utilizar, basándose en que la distancia internuclear y la fórmula empírica de un compuesto están relacionas.

La energía de red cristalina de acuerdo con Kapustinskii es

$$U_0 = \frac{120{,}200\ vZ^+Z^-}{r_0}\left(1-\frac{34.5}{r_0}\right)(\text{kJ mol}^{-1})$$

donde ν es el número de átomos "por molécula" para el compuesto (por ejemplo 2 para el NaCl y 3 para el $MgCl_2$) y r_0 es la suma de los radios iónicos en picómetros (1 pm = 1×10^{-12} m). Con esta ecuación es posible obtener una aceptable estimación de la energía de red cristalina sin conocer la naturaleza de la estructura cristalina (i.e. la constante de Madelung).



TE TOCA A TI:
Born-Landé *vs.* Kapustinskii

Calcula la energía de red cristalina para el cloruro de sodio, utilizando la ecuación de Kapustinskii, y compara este valor con el obtenido mediante la ecuación de Born-Landé.

Pero, ¿estará bien?

Al desarrollar estas ecuaciones para cuantificar la interacción entre las partículas que forman un sólido cristalino, se supuso que algunas de ellas tenían carga eléctrica positiva y otras negativa y que ésta era la única causa de que estuvieran unidas. Es decir, se propuso un modelo 100% electrostático para describirlas. Los valores de U_o que se obtienen, ya sea utilizando la ecuación de Born-Landé o la de Kapustinskii, son meramente teóricos, basados en un modelo. Para poder evaluar la calidad de este modelo, debemos comparar el valor teórico para la energía desprendida en el proceso

$$M^+(g) \ + \ X^-(g) \rightarrow MX\ (s)$$

con un valor medido experimentalmente.

Esta reacción, así como está planteada en la ecuación anterior, es imposible de llevar a cabo en el laboratorio. No es viable tener por un lado un mol de iones Na^+ en estado gaseoso, entre los que no exista ningún tipo de interacción, y por otro un mol de iones Cl^- en las mismas condiciones, para luego ponerlos en contacto y obtener un cristal de cloruro de sodio.

Sin embargo, gracias a la primera ley de la termodinámica, (capítulo 8) podemos plantear un ciclo termoquímico como el que se presenta en la figura 15.7, que se conoce como el ciclo de Born-Haber.

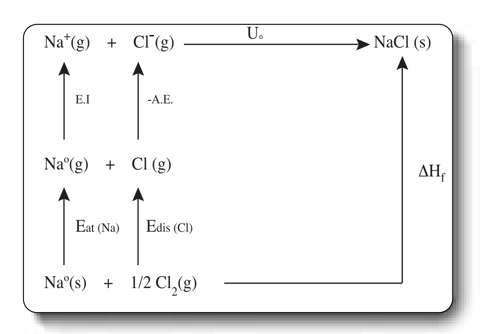


Figura 15.7
Ciclo de Born-Haber para el cloruro de sodio.

En este ciclo podemos expresar al cambio de entalpía estándar de formación como:

$$\Delta H_f = E_{at}\,(\text{Na}) + E_{dis}\,(\text{Cl}) + E.I.\,(\text{Na}) - A.E.\,(\text{Cl}) + U_0$$

E_{at} (Na) es la energía de atomización del Na y corresponde a la energía necesaria para llevar a la fase gaseosa (atómica) a una mol de Na, es decir, la suma de la entalpía de fusión más la entalpía de vaporización;

E_{dis} (Cl) es la energía de disociación del Cl_2, es decir, es la energía necesaria generar una mol de átomos de Cl a partir de media mol de moléculas de Cl_2;

E.I. (Na) es la primera energía de ionización del sodio, es decir, es la energía necesaria para generar un mol de iones Na^+ gaseosos a partir de un mol de átomos de Na^0 en estado gaseoso;

A.E. (Cl) es la afinidad electrónica del cloro. Recuerda que la afinidad electrónica la definimos como la energía necesaria para quitarle un mol de electrones a un mol de aniones, y con eso producir un mol de átomos neutros. Si observas en el ciclo de la figura

Afinidad electrónica	$A^- + \text{energía} \rightarrow A + e^-$	[AE]
Afinidad electrónica en este ejemplo es igual a:	$Cl^- + \text{energía} \rightarrow Cl + e^-$	[AE]
Para este proceso, a la AE se le cambia el signo:	$Cl + e^- \rightarrow Cl^- + \text{energía}$	-[AE]

Figura 15.8
Afinidad electrónica del cloro y de su proceso inverso.

15.7, en este caso la flecha indica que necesitamos producir Cl^- a partir de Cl. Éste es el proceso inverso al indicado por la afinidad electrónica. Por lo mismo, en lugar de sumar la afinidad electrónica la restamos, o lo que equivale a decir que le cambiamos el signo a la afinidad electrónica (observa la figura 15.8 para que te quede más claro). La energía involucrada en el proceso descrito tiene un valor negativo, pues se desprende energía, no se necesita energía para llevarlo a cabo.

U_0 es el valor de la energía de red cristalina, calculada ya sea mediante la ecuación de Born-Landé o la de Kapustinskii;

ΔH_f es el cambio de la entalpía estándar de formación del NaCl, determinado experimentalmente y cuyo valor se encuentra en tablas.

Es muy importante que notes que U_0 es el único valor calculado mediante un modelo teórico, y que todos los demás valores han sido determinados experimentalmente.

De acuerdo con esta ecuación, podemos despejar el valor de U_0 y obtener una expresión para la energía de red cristalina que depende solamente de valores experimentales,

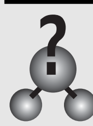
$$U_0 = \Delta H_f - E_{at}(\text{Na}) - E_{dis}(\text{Cl}) - E.I.(\text{Na}) + A.E.(\text{Cl})$$

Así se obtiene un valor que podemos considerar experimental para la energía asociada al proceso

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$$

aún cuando no se realizó el experimento específico. La energía de red cristalina se considera experimental, porque su cálculo se basa en la suma algebraica de valores experimentales.

¿Qué tan parecido o qué tan diferente resultará este valor de U_0 experimental al valor de U_0 teórico calculado con la ecuación de Born-Landé o la de Kapustinskii?



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Ciclo de Born-Haber

Utiliza los datos siguientes para obtener un valor experimental de U_0 para el NaCl mediante un ciclo d*e Born-Haber y compáralo con los valores teóricos obtenidos con la ecuación de Born-Landé.*

Datos:

$\Delta H_f(\text{NaCl}) = -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

$E_{at}(\text{Na}) = +108 \text{ kJ mol}^{-1}$

$E_{dis}(\text{Cl}) = +120.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

$E.I.(\text{Na}) = +495.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$A.E.(\text{Cl}) = 348.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

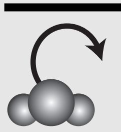
$$U_0 = \Delta H_f - E_{at}(\text{Na}) - E_{dis}(\text{Cl}) - E.I.(\text{Na}) + A.E.(\text{Cl}) = -786.7 \text{kJ mol}^{-1}$$

Con la ecuación de Born-Landé, el valor calculado es

$$U_0 = -750.619 \text{ kJ mol}^{-1}$$

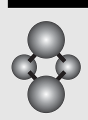
El valor que obtuvimos con la ecuación de Born-Landé presenta una diferencia de solamente el 4.6% con respecto al valor experimental.

Con el resultado del ejemplo anterior se puede ver que el modelo teórico describe con acierto al problema. La suposición de que las interacciones entre las partículas que forman esta sustancia son solamente electrostáticas es correcta.



TE TOCA A TI:
Ciclo de Born-Haber

Plantea un ciclo de Born-Haber para la formación del MgO. Escribe el nombre que recibe el cambio de energía asociado a cada proceso, señalando en cada caso si se trata de un proceso exotérmico o endotérmico. No es necesario que realices ninguna operación.



EN EQUIPO:
¿Dónde está el error?

Calculen por medio de un ciclo de Born-Haber, los ΔH_f para el NaBr, el $MgBr_2$ y el $AlBr_3$ y compárenlos con los valores experimentales:

ΔH_f^{exp}(kJ mol^{-1})	r_{ion}(pm)	E_{at}(kJ mol^{-1})	E.I.(kJ mol^{-1})[a]	A.E.(kJ mol^{-1})
NaBr = −361	Na^+ = 116	Na (s) = 108	Na: 495.8	
$MgBr_2$ = −524	Mg^{2+} = 86	Mg (s) = 147	Mg: 737.7 + 14507	
$AlBr_3$ = −511	Al^{3+} = 67	Al (s) = 330	Al: 577.6+1816.7+2774.8	
	Br^- = 182	Br_2 (l) = 112[b]		Br: 325.6

[a] Para el Na, 1ª E. de ionización; para el Mg, 1ª + 2ª E. de ionización; para el Al, 1ª + 2ª + 3ª E. de ionización.
[b] Energía necesaria para generar una mol de átomos de Br a partir de Br_2(l).

Analiza cómo varía el error en los valores de ΔH_f calculados en el ejercicio anterior. ¿A qué puede atribuirse la gran diferencia entre los valores calculados y los experimentales? Para encontrar la respuesta utilicen lo que se conoce como el criterio de ionicidad.

Criterio de ionicidad. Un compuesto se considera iónico si al utilizar la expresión de la energía de red cristalina podemos, mediante un ciclo de Born-Haber, obtener un valor de ΔH_f cercano al experimental.

En la frontera de los modelos de enlace. Las reglas de Fajans

En el capítulo 13 estudiamos que el radio de los aniones es mayor que el de las especies neutras, y que el radio de los cationes es más pequeño. Por eso podemos decir que los aniones son más voluminosos que los cationes. Además, los electrones en los aniones están menos atraídos por el núcleo, debido a que hay más electrones alrededor del núcleo que protones en el núcleo.

Para comprender esta sección es muy importante el concepto de polarización, ya tratado en el capítulo 14. Si consideramos que los electrones forman como una nube de electrones alrededor del núcleo, podremos decir que la nube electrónica de un anión es más susceptible de ser deformada –polarizada– ante la presencia de una carga, que la de un átomo neutro, porque la nube en el anión está menos atraída por el núcleo.

En los cationes hay menos electrones en la nube que protones en el núcleo. Por esta razón, los electrones están más atraídos hacia el núcleo y la nube es más difícil de deformar. Un catión es más difícil de polarizar que un átomo neutro.

Cualquier especie cargada –catión o anión– puede, en principio, provocar polarización en una especie vecina. Como los cationes son más pequeños, su densidad de carga es mayor, con lo cual su poder polarizante también es mayor. Así, un catión puede polarizar a otra especie más fácilmente que un anión, pero un anión se puede polarizar más fácilmente que un catión. Por eso se clasifican como especies polarizantes a los cationes, y especies polarizables a los aniones.

Consideraremos que el catión es la especie **polarizante** y el anión es la especie **polarizable.**

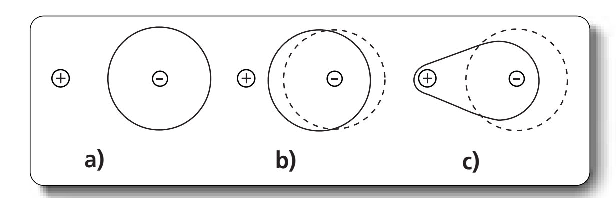


Figura 15.9
Diferentes grados de polarización del anión por la presencia del catión. **a)** Enlace iónico sin polarización. **b)** Enlace iónico parcial (con polarización). **c)** Enlace covalente polar.

En la figura 15.9 se esquematiza la polarización de un anión por un catión y los diferentes grados de covalencia.

Kasimir Fajans publicó en 1923 un análisis sobre el carácter parcialmente covalente de los enlaces predominantemente iónicos, que se conoce generalmente como "las reglas de Fajans". Estas reglas están basadas en la posibilidad que tiene un anión de polarizarse, y en el poder polarizante que tiene un catión. Cuando un catión polariza considerablemente la nube electrónica de un anión, el carácter electrostático del enlace disminuye, aumentando el grado de covalencia. Este efecto es más pronunciado si,

- el catión tiene mayor carga y/o menor tamaño,
- el anión tiene mayor carga y/o mayor tamaño, o
- el catión es del bloque "d" o "p".

Efectos observables de la polarización

Una propiedad física de las sustancias, con la que se puede observar un cambio al aumentar la posibilidad de polarización en los enlaces, es la temperatura de fusión, ya que una disminución en el punto de fusión puede asociarse con un mayor carácter covalente.

En la figura 15.10 se muestra esquemáticamente qué sucede con un conjunto de cationes y aniones cuando entra en juego la polarización. Hay que considerar que no sólo tiene lugar la deformación del anión, sino que parte de su carga en exceso "se derrama" sobre el catión, provocando la covalencia parcial en un enlace iónico. Decimos que ese derrame de carga significa covalencia porque ahora la carga originalmente asignada al anión está rodeando también al catión, como si estuvieran compartiendo carga las dos especies, como en un enlace covalente. Este efecto de aparición de covalencia en el enlace iónico hace que disminuya la temperatura de fusión.

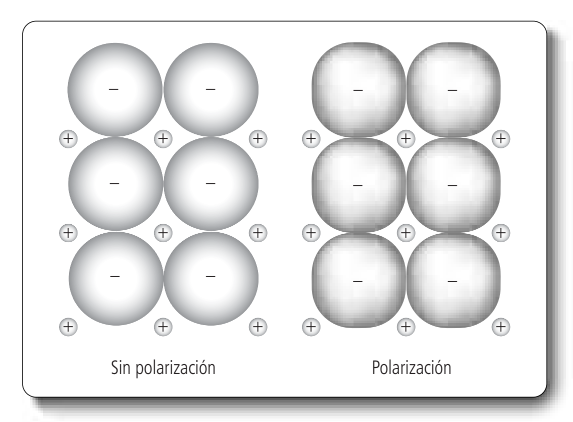
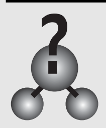


Figura 15.10
Polarización de un enlace en una red cristalina y sus efectos sobre los otros iones.

En la tabla 15.4 se muestran valores de la temperatura de fusión de algunos compuestos. Puedes comparar las temperaturas de fusión de compuestos análogos y ver cómo la temperatura de fusión disminuye al aumentar el poder polarizante del catión o la polarizabilidad del anión.

Tabla 15.4
Temperatura de fusión de algunos compuestos.

Compuesto	Explicación	Temperatura de fusión (°C)
$BeCl_2$ $CaCl_2$ $BaCl_2$	Los cationes tienen la misma carga (+2). El berilio es el más pequeño, tiene mayor poder polarizante, menor temperatura de fusión.	405 772 963
NaBr $MgBr_2$ $AlBr_3$	La carga del catión es distinta. Na(+1), Mg(+2), Al(+3). El catión con mayor carga es más polarizante, y su bromuro tiene menor temperatura de fusión.	755 700 97.5
LiF LiCl LiBr LiI	Mismo catión, distinto anión. El anión tiene la misma carga (-1). El yoduro es el más grande, y por lo mismo, el más polarizable, lo que explica que tenga la temperatura de fusión menor.	870 613 547 446
$BaCl_2$ $CaCl_2$ $HgCl_2$	Todos los cationes tienen la misma carga. El mercurio es del bloque "d", es más polarizante, su temperatura de fusión es baja.	963 772 276



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Polarización y covalencia

1. Los cationes son las especies que polarizan, y su poder polarizante es mayor si se trata de un catión de elevada carga y/o pequeño radio. Los cationes del bloque "*d*" o "*p*" son más polarizantes que los del bloque "*s*", puesto que son más electronegativos. Con este criterio podemos señalar al catión más polarizante en cada una de las siguientes parejas:

   Be^{2+}, Li^+ El Be^{2+} es más polarizante pues tiene mayor carga y menor radio.

   Na^+, Cs^+ El Na+ es más polarizante porque su radio iónico es menor.

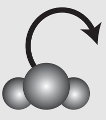
   Ca^{2+}, Hg^{2+} Estos dos cationes tienen la misma carga y radio iónicos muy similares, pero el Hg^{2+} es más polarizante por ser un ion del bloque "*d*".

   Rb^+, Al^{3+} El Al^{3+} tiene mayor carga y menor radio iónico que el Rb^+, por eso es más polarizante.

   Ba^{2+}, Pb^{2+} Aunque tienen la misma carga, el poder polarizante del Pb^{2+} es mayor por tener un radio iónico menor y principalmente ser un ion del bloque "*p*".

2. Los aniones son las especies que se polarizan. Los aniones más polarizables son lo que tienen mayor carga y mayor tamaño. Con este criterio podemos señalar al anión más polarizable en cada una de las siguientes parejas:
   - Cl^-, I^- el yoduro es más polarizable por ser más grande.
   - Cl^-, S^{2-} el sulfuro es más polarizable por tener mayor carga.
   - O^{2-}, N^{3-} el nitruro es más polarizable por tener mayor carga.
   - O^{2-}, F^- el óxido es más polarizable por tener mayor carga.
3. El grado de covalencia de un compuesto binario aumenta cuando el catión tiene un mayor poder polarizante y/o cuando el anión es más polarizable. Con este criterio señalamos al compuesto con mayor carácter covalente en cada pareja
   - NiS, MgO El NiS tiene mayor carácter covalente porque el Ni^{2+} es más polarizante que el Mg^{2+} y el S^{2-} es más polarizable que el O^{2-}
   - LiF, LiI El LiI tiene mayor carácter covalente porque el yoduro es más polarizable que el fluoruro.

- K_2O, K_2Se El selenuro de potasio tiene más carácter covalente puesto que el selenuro es más polarizable que el óxido
- $SnCl_2$, $CaCl_2$, El cloruro de estaño tiene mayor carácter covalente porque el Sn^{2+} es un catión más polarizante.
- $AlCl_3$, AlF_3 El cloruro de aluminio tiene mayor carácter covalente porque el cloruro es más polarizable que el fluoruro



TE TOCA A TI:
Polarización y covalencia

1. En cada una de las siguientes parejas de cationes, elige al que tenga el mayor poder polarizante:
- Mg^{2+}, Na^+
- Li^+, K^+
- Cs^+, Al^{3+}
- Ca^{2+}, Pb^{2+}
- Mg^{2+}, Zn^{2+}

2. En cada una de las siguientes parejas de aniones, elige al que sea más polarizable:
- F^-, Br^-
- Cl^-, S^{2-}
- O^{2-}, Se^{2-}
- I^-, I_3^-
- SCN^-, CN^-

3. En cada una de las siguiente parejas de compuestos, elige al compuesto en el que el enlace tenga un mayor carácter covalente:
- FeS, CaO
- KF, LiBr
- Na_2O, Na_2S
- PbI_2, MgI_2,
- AlI_3, $AlCl_3$



DESCÚBRELO TÚ:
Grados de ionicidad

¿Cuál de estos tres compuestos de cobre es el de mayor carácter iónico y cuál el de mayor carácter covalente?

La constante dieléctrica de un disolvente, está asociada con la capacidad que éste tiene para disolver a un soluto a través de la polarización de las especies químicas (iones o moléculas) que lo forman. Se considera que mientras más grande es la constante dieléctrica de un disolvente, éste es más polar y en consecuencia más polarizante. Relacionando esto con las observaciones en las pruebas de solubilidad y conductividad de los diferentes solutos, podemos sugerir que, si un soluto se disuelve y conduce la corriente eléctrica, el carácter del soluto es iónico y al mismo tiempo es posible establecer que el disolvente donde se encuentra disuelto es muy polarizante (tiene constante dieléctrica muy grande). Si la sal sólo se disuelve pero no conduce la corriente, el disolvente es menos polarizante (menor constante dieléctrica) y si la sal resulta insoluble, entonces el disolvente tendrá una constante dieléctrica muy baja.

Material
- 21 tubos de ensayo y gradillas
- Circuito con foco para determinar conductividad
- $CuCl_2$
- $Cu(CH_3COO)_2$
- Cu(salen) ver en la figura 15.11, la estructura del "salen"
- Agua destilada
- Metanol
- Etanol
- Dimetilsulfóxido
- Acetona
- Hexano
- Acetato de etilo
- Espátula delgada

Procedimiento

Tienes frente a ti tres diferentes compuestos de cobre (II) a los cuales debes determinar su solubilidad y con-

ductividad en siete diferentes disolventes. Los compuestos son cloruro de cobre ($CuCl_2$), acetato de cobre $Cu(AcO)_2$, y Cu(*salen*). Los disolventes son: agua (H_2O), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH), etanol (EtOH), acetona, acetato de etilo (AcOEt) y n-hexano. Con base en las pruebas de solubilidad y la conductividad de las sales disueltas, debes determinar cuál de los tres compuestos presenta mayor carácter iónico y cuál mayor carácter covalente.

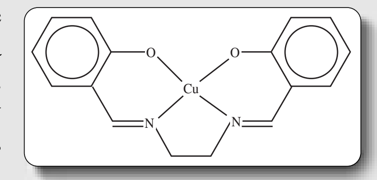


Figura 15.11
Estructura del Cu(salen) = N, N′ etilenbis(salicideniminato)cobre(II).

1. Prepara tres series de 7 tubos cada una y numéralas de la uno a la tres. Cada serie de tubos te permitirá realizar las pruebas de solubilidad para cada uno de los compuestos de cobre(II).
2. *Precaución experimental importantísima:* Añade a cada una de las series dos mililitros de los diferentes disolventes y con el conductímetro perfectamente LIMPIO, verifica que los disolventes NO presenten conductividad eléctrica. En caso contrario, limpia perfectamente el tubo y añade nuevamente disolvente.
3. La serie número uno servirá para las pruebas de solubilidad del $CuCl_2$, para lo cual debes añadir la misma cantidad de compuesto sólido (el contenido de una punta de la espátula), en cada uno de los tubos de la serie. Agita vigorosamente durante un minuto. Observa si el disolvente adquiere la coloración de la sal, si es así debes considerar que el compuesto es soluble.
4. Limpia perfectamente las terminales del conductímetro y determina si cada uno de los tubos conduce la corriente eléctrica. *Ten cuidado de NO mezclar los contenidos de los tubos, limpia las terminales cada vez que cambies de tubo.*
5. Repite el experimento para las series dos y tres, empleando respectivamente las sales de $Cu(AcO)_2$ y Cu(salen). Determina la conductividad en cada caso. Puedes auxiliarte con la tabla que se proporciona a continuación:

Disolvente	**H_2O**		**DMSO**		**MeOH**		**EtOH**		**Acetona**		**AcOEt**		**Hexano**	
Soluto	Sol.	Cond.	Sol.	Cond	Sol.	Cond.	Sol.	Cond	Sol.	Cond.	Sol.	Cond.	Sol.	Cond.
Cu(salen)														
$Cu(AcO)_2$														
$CuCl_2$														

En la columnas "Sol", marca con 0 cuando no es soluble, 1 cuando es poco soluble (el soluto confiere poco color al disolvente y queda mucho polvo sin disolver), 2 (cuando el disolvente adquiere un color intenso pero no se logra disolver la totalidad del polvo), y 3 (cuando el disolvente adquiere un color intenso y se disuelve la totalidad del polvo).

En las columnas "Cond", si la disolución presenta conductividad marca con ✓.

6. Basándote en tus observaciones, ordena a los disolventes empleados, del más polarizante al menos polarizante, utilizando el criterio mencionado en la introducción.

¿Cuál de estos tres compuestos de cobre es el de mayor carácter iónico y cuál el de mayor carácter covalente?

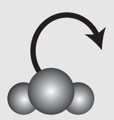
La polarización también se correlaciona con la temperatura a la cual se descomponen los carbonatos, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2\uparrow$$

La descomposición del carbonato se favorece porque, al aumentar el poder polarizante del catión, atrae hacia sí a la nube electrónica de uno de los átomos de oxígeno del carbonato. Esto debilita el enlace **C-O** y favorece la ruptura de éste, para dar CO_2 y el óxido metálico. En la tabla 15.5 se muestran ejemplos de la temperatura de descomposición para algunos carbonatos.

Tabla 15.5
Temperatura de descomposición para algunos carbonatos.

Compuesto	Temperatura de descomposición (°C)
$BeCO_3$	100
$MgCO_3$	400
$CaCO_3$	900
$SrCO_3$	1290
$BaCO_3$	1360
$ZnCO_3$	300
$PbCO_3$	315



TE TOCA A TI:
Descomposición de los carbonatos

Analiza los valores de la tabla 15.5 y explica la temperatura de descomposición de los carbonatos con base en el poder polarizante del catión correspondiente.

ENLACE COVALENTE

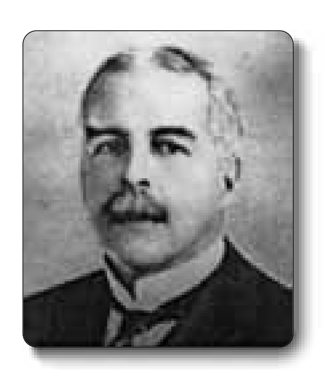


Figura 15.12
Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico estadounidense cuya teoría del par de electrones en los enlaces químicos facilitó el entendimiento del enlace covalente y que amplió de manera importante el concepto de ácido y de base. Sus últimas investigaciones contribuyeron al entendimiento de la fluorescencia, la fosforescencia y el color en las sustancias orgánicas.

La idea de las moléculas se remonta al siglo diecisiete, pero la creación de un modelo capaz de explicar la formación de éstas empezó mucho más tarde. El primero en proponerlo fue Gilbert Newton Lewis, quien en 1916 sugirió que en un enlace covalente los átomos compartían los electrones. Comenzó por representar a los electrones de valencia con puntos alrededor del núcleo (ver capítulo 4). Estas estructuras de Lewis permitieron después explicar el enlace con la idea de los átomos que comparten electrones. Después, con las reflexiones de la mecánica cuántica y los orbitales, el modelo de enlace se pudo reconstruir para llegar a uno más complejo y mucho más preciso.

Antes de describir el modelo, veamos lo que es una especie covalente y cuáles son sus principales propiedades.

Moléculas y sólidos covalentes

Cuando un material no presenta conductividad eléctrica ni en estado sólido, ni fundido, ni en disolución, la situación nos sugiere que en ese material, aparentemente no hay iones. Si hubiera iones se podría conducir la corriente eléctrica. En cuanto al enlace, esta situación la explicamos al decir que, en estos materiales, los electrones se encuentran localizados entre los átomos que los constituyen de manera más o menos equitativa. A esta situación es a la que se le conoce como enlace covalente.

Existen muchos tipos de materiales covalentes, que se presentan en distintos estados de agregación. Así hay gases, líquidos, sólidos de baja temperatura de fusión y sólidos con temperaturas de fusión muy elevadas. En el capítulo 4 explicamos que un sólido con una temperatura de fusión alta tiene interacciones multidireccionales entre las partículas que lo forman. Estas interacciones las mantienen rígidamente unidas en una red cristalina. Los sólidos con temperaturas de fusión elevadas pueden tener enlaces covalentes o iónicos. Sólo al averiguar el comportamiento eléctrico de estos materiales fundidos o disueltos, podemos proponer si están o no constituidos por iones.

Por otro lado, cuando un compuesto a temperatura ambiente se encuentra como un gas o como un líquido, podemos con muy poco riesgo de equivocarnos, suponer que se encuentra formado por moléculas cuyos enlaces son covalentes. En el caso de que se trate de un sólido de "baja" temperatura de fusión, que al fundirse no conduzca la corriente, también es razonable proponer que sea molecular y sus enlaces covalentes.

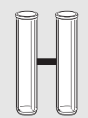
Antes de analizar con detalle cómo es que se forma un enlace covalente, y describir las teorías que lo explican con base en la estructura electrónica de los átomos que participan, es conveniente conocer un método que nos permite predecir cómo son los diferentes arreglos espaciales que toman los átomos que forman las moléculas.

Geometría de las moléculas. Modelo RPECV

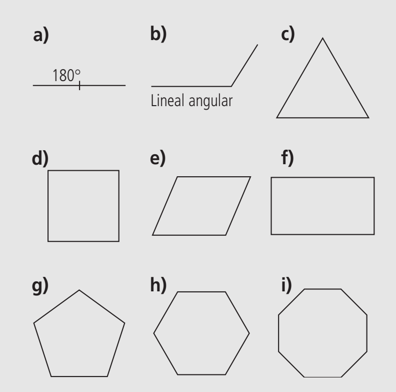
En el capítulo 4 vimos cómo el modelo de Lewis y su regla del octeto pueden ayudarnos a describir gráficamente cómo están unidos los átomos que forman una molécula. A pesar de la gran utilidad de este tipo de representaciones, tienen una gran deficiencia: son planas, mientras que la mayoría de las moléculas son objetos tridimensionales. ¿Será posible saber cuál es la forma geométrica que adoptan las moléculas en el espacio? ¿Cómo?

Los químicos Ronald Gillespie y Ronald Nyholm, desarrollaron en 1957 y durante los años 60, una sencilla y por lo mismo elegante metodología para responder a esas preguntas. Esta metodología es conocida como el modelo de Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (RPECV) y se aplica principalmente a moléculas del tipo AB_nE_m, donde *A* es un átomo central, que a su alrededor tiene *n* átomos de *B* y *m* pares de electrones solitarios, *E*.

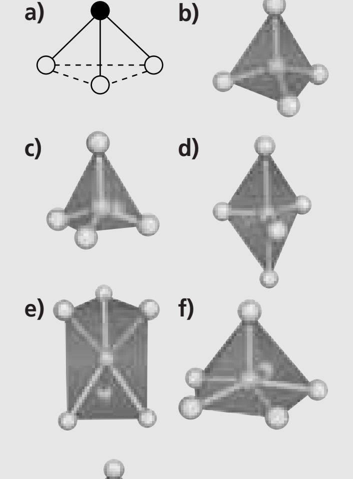
Advertencia: para conocer la geometría de las moléculas usando el modelo de RPECV, siempre es necesario partir de las estructura de Lewis. Si no estás muy seguro de recordar cómo obtenerlas, repasa el tema en el capítulo 4.



HERRAMIENTA:
Formas geométricas en el plano y en el espacio



Figuras planas que corresponden a estructuras geométricas de moléculas. **a)** Lineal, **b)** Angular, **c)** Triangular, **d)** Cuadrada, **e)** paralelogramo, **f)** rectángulo, **g)** pentágono, **h)** hexágono, **i)** octágono.



Cuerpos sólidos que corresponden a estructuras geométricas de moléculas. **a)** pirámide triangular, **b)** tetraedro, **c)** pirámide cuadrada, **d)** bipirámide triangular **e)** prisma triangular, **f)** pirámide pentagonal, **g)** octaedro

DESCÚBRELO TÚ: **Modelo de RPECV con globos**

¿Cuál es la distribución espacial de 2, 3, 4, 5 o 6 globos unidos por sus nudos?

Material

- Una bolsa de globos para fiesta grandes



Figura 15.13
¡Hay globos!

Procedimiento

Infla seis globos de manera que queden del mismo tamaño, y hazles un nudo para que no se desinflen.

Amarra dos de ellos por sus nudos, colócalos sobre la mesa y obsérvalos.

Haz un dibujo de lo que se obtiene. ¿Cuál es el ángulo entre los globos?

Ahora amarra un tercer globo a esos dos y repite el procedimiento. ¿Cuál es la geometría que adoptan?

Ahora añade un globo más a los tres de la pregunta anterior y déjalos sobre la mesa. Hay más de una geometría posible. ¿Cuáles son? ¿Cuál crees que sea la más favorecida?

Ahora veamos qué pasa con cinco globos atados por sus nudos. De nuevo, hay dos geometrías posibles, ¿Cuáles son? ¿Cuál crees que sea la más favorecida?

Para terminar, ata los seis globos entre sí y describe la geometría que adoptan. (Ver figura 15.13).

¿Cuál es la distribución espacial de 2, 3, 4, 5 o 6 pares de electrones alrededor de un átomo central?

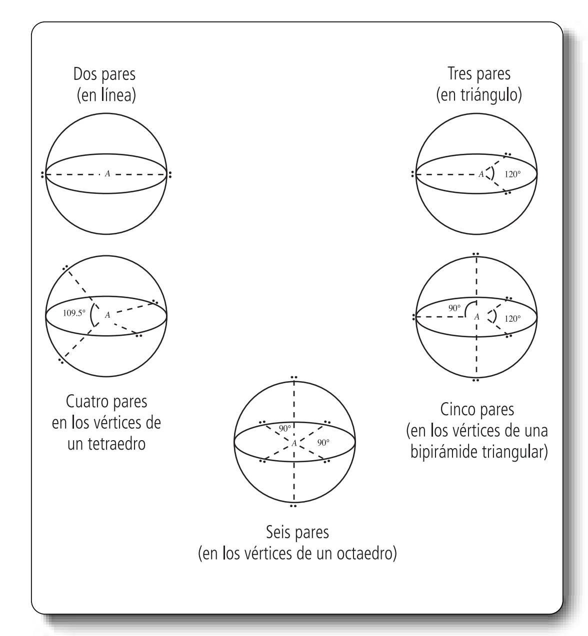


Figura 15.14
Disposición geométrica más adecuada para dos, tres, cuatro, cinco y seis pares electrónicos de enlace.

Moléculas sin pares solitarios

Conviene analizar primero a las especies en las que $m = 0$, es decir, que el átomo central no tiene pares de electrones solitarios.

En este caso tenemos a moléculas con dos, tres, cuatro, cinco y seis pares electrónicos de enlace entre el átomo A y los átomos de B. Es decir, nos preguntamos cuál puede ser la geometría de las moléculas AB_2, AB_3, AB_4, AB_5 y AB_6, donde no existen parejas de electrones solitarios.

En la figura 15.14 hemos colocado las geometrías en las que tenemos a los pares electrónicos de enlace más alejados unos de otros. En AB_2 tenemos una estructura lineal, en AB_3 una estructura triangular equilátera, en AB_4 una estructura tetraédrica, en AB_5 una estructura de bipirámide triangular y en AB_6 una estructura octaédrica. Es en estos arreglos como colocamos a dos, tres, cuatro, cinco, y seis pares electrónicos de valencia lo más alejados posible uno de los otros.

En la tabla 15.6 se presenta la estructura para algunas moléculas. Analícemos la geometría de cada una.

Consideremos, para empezar, el caso simple del $BeCl_2$. Su estructura de Lewis puede ser alguna de las presentes en la figura 15.15. Recuerda que la estructura de Lewis no dice nada acerca del arreglo espacial de los átomos.

Tabla 15.6
Geometría de algunos compuestos.

Compuesto	Estructura	Geometría
$BeCl_2$	Lineal	
BF_3	Triangular	
CH_4	Tetraédrica	
PF_5	Bipirámide triangular	
SF_6	Octaédrica	

El modelo de RPECV propone que el arreglo espacial será aquél en el que las repulsiones entre los pares electrónicos en la capa de valencia del átomo central se minimicen. Para que sea mínima la repulsión, se tienen que colocar a la mayor distancia posible. En nuestro ejemplo, es claro que en la primera estructura los dos pares electrónicos alrededor del berilio están lo más alejados posible. El modelo de RPECV predice entonces que la molécula de cloruro de berilio tendrá una geometría lineal.

Pasemos al caso del BF_3. Su estructura de Lewis puede ser cualquiera de las que se presentan en la figura 15.16.

En la primera hay dos ángulos de 90° y uno de 180° entre pares de electrones de la capa de valencia del boro. En la segunda, todos los ángulos entre estos pares electrónicos son de 120°, lo que provoca que en esta estructura haya menos repulsiones que en la primera, por lo que es la predicha por el modelo de RPECV. Esta estructura coincide con la geometría experimental de la molécula de BF_3.

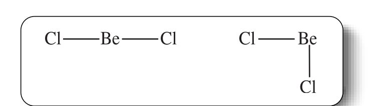


Figura 15.15
Posibles estructuras de Lewis del $BeCl_2$

El caso del metano, CH_4. La estructura de Lewis para el metano es la que se muestra a la izquierda de la figura 15.17. Si los cinco átomos que forman esta molécula estuvieran sobre un plano, la geometría sería cuadrada, con ángulos entre cada dos pares de electrones de la capa de valencia del carbono de 90°. Si consideramos que los enlaces C–H pueden salir del plano, formando una figura tridimensional regular de cuatro vértices (tetraedro), los ángulos entre pares de electrones serían de 109.5°. Ésta sería la geometría en la que habría menos repulsiones electrónicas, por tanto es la predicha por el modelo de RPECV, y desde luego, la que corresponde a los resultados experimentales.

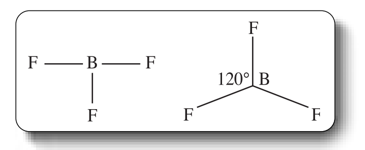


Figura 15.16
Posibles estructuras de Lewis del BF_3 y su "verdadera" geometría.

Analicemos ahora el PF_5. Dos posibles estructuras de Lewis se muestran en la figura 15.18. Si se colocan cinco pares de electrones en un plano, la repulsión entre ellos sería demasiado grande, porque los ángulos de separación serían de 72° y los pares electrónicos quedarían muy cercanos. La figura en la que se pueden distribuir en el espacio cinco pares de electrones de manera lo más simétrica posible es una bipirámide triangular, donde los ángulos entre los enlaces P-F son de 120° y de 90°. De esta forma, los pares electrónicos quedan lo más separados posibles, y la repulsión entre ellos es menor.

En una bipirámide triangular, las cinco posiciones no son equivalentes, por lo que en ocasiones será necesario distinguirlas: se dice que los pares electrónicos que se encuentran sobre el plano que constituye la base de la bipirámide están en posición *ecuatorial*, mientras que los que están en el eje perpendicular a éste, están en posición *axial.*

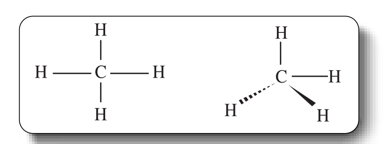


Figura 15.17
Estructura de Lewis para el metano y su "verdadera" geometría .

Por último, veamos el SCl_6. Las dos posibles estructuras de Lewis se encuentran en la figura 15.19. Si se colocan seis pares de electrones en un plano la repulsión sería enorme, porque estarían muy cercanos, con un ángulo entre cada dos de ellos de sólo 60°. Para este caso existe un poliedro regular con seis vértices en el que todos los ángulos entre enlaces S−Cl pueden ser iguales. La figura se llama octaedro y los ángulos son de 90°.

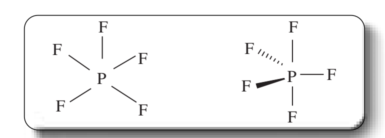


Figura 15.18
Estructuras de Lewis para el PF_5 y su "verdadera" geometría.

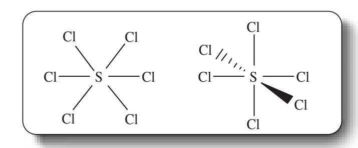


Figura 15. 19
Estructura de Lewis plana del SCl_6 y su "verdadera" geometría.

Moléculas con pares solitarios

En una molécula en la que el átomo central posee pares de electrones solitarios, la presencia de éstos es de fundamental importancia para el arreglo espacial de los átomos que forman la molécula. Por esta razón, el trazo correcto de la estructura de Lewis, sin olvidar estos pares electrónicos, es tal vez el paso más importante para poder predecir correctamente la geometría de una molécula. ¡Ten mucho cuidado!

Cl— Sn — Cl

Figura 15. 20
Estructura de Lewis del $SnCl_2$.

Empecemos con las moléculas tipo AB_2E_n. Con $n = 1$, tenemos, por ejemplo el $SnCl_2$, que tiene la estructura de Lewis que se muestra en la figura 15.20

Como el estaño pertenece al grupo 14 de la tabla periódica, tiene cuatro electrones de valencia a su alrededor. Dos de ellos estarán enlazados covalentemente con los dos átomos de cloro, en particular con el electrón no pareado de ese átomo. Así, alrededor del átomo de estaño hay tres pares de electrones, dos son pares enlazantes porque forman el enlace Sn–Cl, y uno es un par solitario. A semejanza con el BF_3, que analizamos en la sección anterior, podemos esperar que tres pares de electrones alrededor de un átomo central se acomoden alrededor de éste formando un triángulo, haciendo entre sí ángulos de 120°. En este caso, como los tres pares de electrones no son del mismo tipo, el triángulo que formarán no será exactamente equilátero y los tres ángulos no serán iguales entre sí. La nube electrónica de un par solitario tenderá a ocupar un mayor volumen en el espacio. La nube electrónica de un par electrónico que participa en un enlace entre dos átomos, estará más localizada sobre el eje entre los núcleos y ocupará menos espacio.

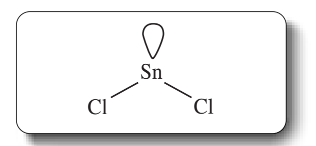


Figura 15. 21
Estructura de la molécula $SnCl_2$, con su par electrónico solitario.

Basándonos en estas suposiciones, un par solitario provocará más repulsiones con los pares de electrones vecinos, que un par enlazante. De hecho, la mayor repulsión se dará entre dos pares solitarios (ps) y la menor, entre dos pares enlazantes (pe), de modo que la repulsión entre un par solitario y un par enlazante será intermedia entre esos dos casos. Resumiendo, la intensidad de las repulsiones irá en el orden decreciente ps − ps > ps − pe > pe − pe. El efecto de esto en la geometría de la molécula será que el ángulo entre dos pares solitarios será mayor que el formado entre un par solitario y un par enlazante, y éste a su vez será mayor que el ángulo entre dos pares enlazantes.

Si volvemos a nuestro ejemplo del $SnCl_2$, podemos predecir que el ángulo entre los dos enlaces Sn–Cl será un poco menor de 120°, ya que los ángulos entre el par solitario y los pares enlazantes será mayor de 120°.

Es importante en este punto hacer una aclaración. Las determinaciones experimentales de la geometría de las moléculas sólo dan información sobre las posiciones de los átomos, no es posible "ver" a los pares electrónicos solitarios. Por esta razón es que decimos que la geometría de la molécula de $SnCl_2$ es *angular*, aunque la geometría que adoptan los pares electrónicos alrededor del átomo central sea *triangular*. Una cuestión es la geometría en la que se arreglan los pares de electrones alrededor del átomo central, A, y otra la geometría de la molécula, considerada como el átomo A más los átomos B.

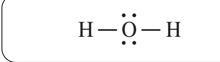


Figura 15.22
Estructura de Lewis de la molécula de agua.

Analicemos ahora el H_2O, una molécula tipo AB_2E_2. El oxígeno posee dos pares solitarios en este caso debido a que pertenece al grupo 16 de la tabla periódica, o sea, tiene 6 electrones de valencia. Dos de ellos se van a enlazar covalentemente con los electrones de los átomos de hidrógeno y los otros cuatro formarán dos pares solitarios. La estructura de Lewis para la molécula de H_2O se muestra en la figura 15.22.

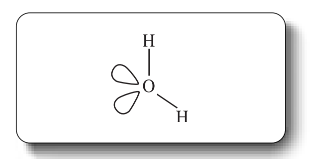


Figura 15.23
En el agua, el arreglo de la molécula es angular, aunque el arreglo de los pares electrónicos sea tetraédrico

Alrededor del átomo de oxígeno hay cuatro pares de electrones, que como ya vimos, se acomodarán en el espacio en un arreglo aproximadamente tetraédrico, en el que las repulsiones se minimizan. En un tetraedro regular como el que forma la molécula de CH_4, los ángulos son de 109.5°. Pero en este caso, sólo dos de los vértices del tetraedro están ocupados por átomos, mientras que hacia las otras dos posiciones se dirigen los pares electrónicos solitarios. Como la repulsión ps-ps es la que resulta ser la más importante, frente a la ps-pe y la pe-pe, se incrementará por encima de 109.5° el ángulo de los dos pares solitarios y la predicción es que el ángulo que forman entre sí cada uno de los dos pares de electrones que enlazan al átomo de oxígeno con los átomos de hidrógeno, será menor de 109.5°. Efectivamente, el valor de este ángulo, el ángulo de enlace en la molécula de H_2O se ha determinado experimentalmente y se sabe que tiene un valor de 104.5°.

Se dice que la molécula de H_2O es *angular*, aunque el arreglo de los pares electrónicos alrededor del átomo central sea *tetraédrico,* como se observa en la figura 15.23.

El XeF_2 es una molécula tipo AB_2E_3. En la estructura de Lewis del XeF_2 se observa que alrededor del átomo de xenón hay cinco pares electrónicos, dos enlazantes y tres solitarios, como en la figura 15.24.

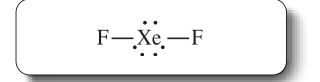


Figura 15.24
Estructura de Lewis del XeF_2

Sabemos que cinco pares de electrones alrededor de un átomo central se repelen menos en una geometría de bipirámide triangular. Sólo nos falta determinar en cuál de los vértices deberemos colocar a los átomos de flúor y en cuál a los pares solitarios para que las repulsiones se minimicen. En una bipirámide triangular existen ángulos de 120° entre las posiciones ecuatoriales, y ángulos de 90° entre cada posición ecuatorial con cada una de las axiales. Los pares solitarios tenderán a acomodarse en las posiciones ecuatoriales, ya que es en éstas donde se repelen menos, por estar a 120°. Los átomos de flúor se colocarán entonces en las posiciones axiales. Esto da como resultado que el ángulo de enlace F en la molécula F–Xe–F será de 180°. Es decir, decimos que la molécula de XeF_2 es *lineal*, aunque el arreglo de los electrones alrededor del átomo central sea *bipiramidal triangular*, como se muestra en la figura 15.25.

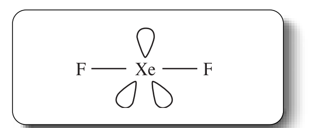


Figura 15. 25
Estructura de XeF_2, donde se indican los pares electrónicos solitarios.

Pasemos ahora a las moléculas tipo AB_3E_n, empezando con la de NH_3, en la que $n = 1$. De manera análoga a la molécula de metano, en ésta existen cuatro pares de electrones alrededor del átomo central, que tenderán a arreglarse en una distribución tetraédrica. Como los cuatro átomos que forman esta molécula se encuentran en los vértices de una pirámide triangular, esta será su geometría (ver figura 15.26).

En ocasiones podemos confundirnos entre lo que es una molécula tetraédrica y la que tiene una geometría piramidal triangular. Por convención, se llama tetraédricas a aquellas moléculas con cinco átomos en las que existe un átomo en el centro de un tetraedro y otro átomo en cada uno de sus cuatro vértices. Una molécula con geometría de pirámide triangular tiene únicamente cuatro átomos, uno en cada vértice de la pirámide.

En las moléculas tipo AB_3E_2, como el BrF_3, al trazar la estructura de Lewis notamos que en esta molécula existen en total cinco pares de electrones alrededor del átomo central, los cuales tendrán que acomodarse en los vértices de una bipirámide triangular para minimizar las repulsiones. Sin embargo, como ya vimos, las repulsiones más fuertes se dan entre pares solitarios, por lo que éstos tenderán a colocarse en las posiciones ecuatoriales, que es donde se encuentran a 120°. De esta manera, dos de los tres pares enlazantes estarán situados en las posiciones axiales, mientras que el otro se acomodará en la posición ecuatorial restante, tal y como se muestra en la figura 15.27. Se dice que la geometría de la molécula de BrF_3 es en forma de "T", aunque, debido a la repulsión de los pares solitarios, el ángulo axial F-Br-F es de 172.4°.

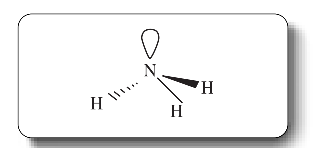


Figura 15.26
Estructura del NH_3. También se muestra el par electrónico solitario.

En las moléculas tipo AB_4E_1, como el SF_4, también hay cinco pares de electrones alrededor del átomo central, como puede verse en la figura 15.28, por lo que se colocarán en el espacio en una geometría de bipirámide triangular. En este caso hay solamente un par solitario y habrá que decidir si colocarlo en una posición axial o en una ecuatorial. Si lo colocamos en una de las posiciones axiales, este par solitario experimentará las repulsiones originadas por los tres pares enlazantes a 90°, en las posiciones ecuatoriales. En

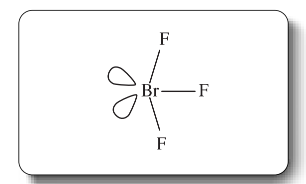


Figura 15.27
Estructura del BrF_3, donde se muestran los pares electrónicos solitarios.

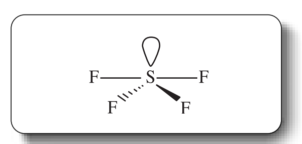


Figura 15.28
Geometría de la molécula del SF_4.

cambio, si lo colocamos en una de las posiciones ecuatoriales, experimentará las repulsiones de solamente dos pares enlazantes a 90°, de las posiciones axiales. Efectivamente la geometría de la molécula de tetrafluoruro de azufre es como la que se muestra en la figura 15.28.

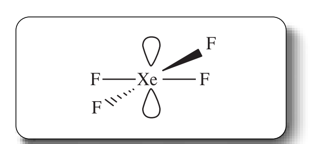


Figura 15.29
Estructura del XeF_4.

El XeF_4 es un ejemplo de las moléculas tipo AB_4E_2. En este caso hay seis pares de electrones alrededor del átomo central que como ya sabemos, se colocarán en los vértices de un octaedro. Decidir dónde colocar a los pares solitarios es bastante sencillo porque sólo hay dos opciones: colocarlos uno a 180° del otro o a 90°. Es claro que las repulsiones entre estos dos pares solitarios serán menores si se encuentran a 180°. Entonces la molécula de XeF_4 tiene una geometría cuadrada, como la que se observa en la figura 15.29.

Por último analicemos el caso de las moléculas tipo AB_5E_1, como el IF_5 en el que hay seis pares electrónicos alrededor del átomo central, cinco de los cuales son enlazantes y uno es solitario. Los seis pares de electrones, como ya sabemos, formarán un octaedro alrededor del átomo central, pero como uno de ellos es un par solitario, la geometría de la molécula es la de una pirámide cuadrada como en la figura 15.30.

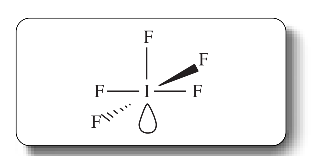


Figura 15.30
Estructura del IF_5.

En la tabla 15.7 se presenta un resumen de las reglas que se siguen para conocer la geometría de acuerdo con el modelo RPECV.

Moléculas con dobles enlaces

Para las moléculas que contienen dobles enlaces, el análisis de la repulsión de los pares electrónicos tiene que tomar en cuenta otras consideraciones. Veamos por ejemplo la molécula de fosgeno, Cl_2CO. Si trazamos la estructura de Lewis de la molécula, tenemos la figura 15.31.

En este caso, a pesar de que el carbono tiene a su alrededor cuatro pares de electrones enlazantes, sabemos que dos de ellos se encuentran en la misma región del espacio, puesto que forman un doble enlace. Por esta razón la geometría será la misma que para las moléculas que tienen tres pares de electrones alrededor del átomo central, es decir, triangular. Sin embargo, los dos pares de electrones que forman el doble enlace, ejercerán

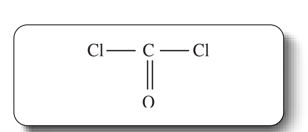


Figura 15.31
Estructura de Lewis de la molécula de fosgeno.

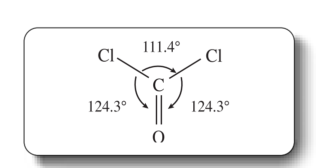


Figura 15.32
Estructura de Lewis "verdadera" de la molécula de fosgeno.

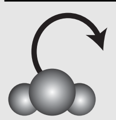
Tabla 15.7
Geometría de moléculas simples, en las que el átomo central contiene uno o más pares solitarios.

Tipo de molécula	Número total de pares de electrones	Número de pares enlazantes	Número de pares libres	Distribución de pares de electrones*	Geometría	Ejemplos
AB_2E	3	2	1	Trgonal plana	Angular	SO_2
AB_3E	4	3	1	Tetraédrica	Piramidal trigonal	NH_3
AB_2E_2	4	2	2	Tetraédrica	Angular	H_2O
AB_4E	5	4	1	Bipiramidal trigonal	Tetraedro distorsionado (o de "sube y baja")	SF_4
AB_3E_2	5	3	2	Bipiramidal trigonal	Forma de T	ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	Bipiramidal trigonal	Lineal	I_3^-
AB_5E	6	5	1	Otaédrica	Bipiramidal cuadrada	BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	Otaédrica	Cuadrada plana	XeF_4

*Las líneas que unen las moléculas se utilizan para mostrar la forma global, no son enlaces

una mayor repulsión sobre los pares enlazantes aledaños, de modo que la geometría "verdadera" para la molécula de fosgeno es la que se muestra en la figura 15.32. Además, en la figura 15.33 se muestran otros ejemplos y en esta tabla 15.7 se resumen los resultados obtenidos para la geometría de moléculas con pares solitarios.

Figura 15.33
Ejemplos de estructuras de Lewis para moléculas con enlaces dobles.



TE TOCA A TI:
¿Cuál es la geometría?

1. Para las siguientes moléculas o iones, dibuja su estructura de Lewis. Haz una predicción de los ángulos de enlace alrededor del átomo central en cada especie y por último nombra la geometría resultante (toma en cuenta solamente a los átomos, no a los pares solitarios).
   1. NO_2^-
   2. BrF_4^-
   3. NO_2^+
   4. BrF_4^+
   5. $SbCl_5^{2-}$
   6. H_3O^+
   7. NO_3^-
   8. $POCl_3$
   9. SO_4^{2-}
   10. NO_2^-
2. Relaciona el modelo de RPECV con el DESCÚBRELO TÚ con globos. Utiliza los globos para explicar todos los conceptos.

Modelo de enlace valencia

En 1916 Lewis tuvo la gran idea de que los electrones se encuentran por pares, y concibió al enlace químico simple formado siempre por dos electrones compartidos entre dos átomos. Basándose en las ideas de Lewis surge el modelo de RPECV, y con esto tenemos una forma sencilla y directa de predecir la geometría de las moléculas. Sin embargo, estos modelos resultan insuficientes para describir del todo al enlace. Por ejemplo, se predice y describe que el enlace entre dos átomos de hidrógeno será sencillo y estará formado por un par electrónico compartido entre los núcleos. De la misma forma se describe el enlace en la molécula de flúor. En apariencia, con estos dos modelos el enlace en la molécula de H_2 es igual que el enlace en la molécula de F_2, a pesar de que sus energías de disociación y sus longitudes de enlace son muy distintas (ver tabla 15.8). Estas diferencias no se pueden explicar con el modelo de Lewis para el enlace, por lo que hay que utilizar a la mecánica cuántica. El modelo de Lewis resulta insuficiente.

Tabla 15.8
Energías de enlace y distancias de enlace para H_2 y F_2.

	H_2	F_2
Distancia de enlace (pm)	74	142
Energía de enlace (kJ/mol)	436.4	150.6

La mecánica cuántica inicia sus intentos de explicar el enlace químico en 1927, muy poco después de la aparición de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y el concepto de orbital. Dentro de la mecánica cuántica hay dos modelos para explicar el

enlace: el **modelo de enlace valencia** de W. Heitler y Fritz W. London, posteriormente complementado por Jonh C. Slater y Linus Pauling, y el **modelo de orbitales moleculares**, de Fritz Hund y Robert S. Mulliken.

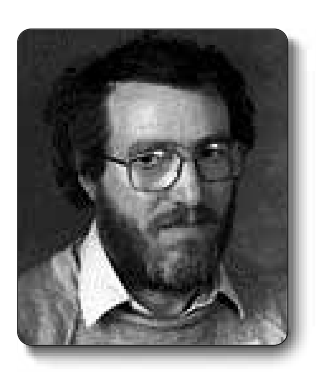


Figura 15.34
W. Heitler. Colaborador de London, ver figura 15.35.



Figura 15.35
Fritz W. London, (1900-1954). Físico y químico teórico nacido en Polonia. Autor en 1927, junto con Walter Heitler, del artículo en el que aplican la ecuación de Schroedinger a la molécula del H_2 en el esquema que hoy se conoce como de enlace valencia. Trabajó igualmente en explicar la superconductividad.



Figura 15. 36
John Clarke Slater (1900-1976). Físico estadounidense que colaboró con diversas aplicaciones de la mecánica cuántica. En átomos, introdujo las funciones de onda determinantales y los hoy conocidos como orbitales de Slater. En moléculas, extendió, junto con Linus Pauling, los conceptos planteados por Heitler y London para la teoría de enlace valencia.



Figura 15.37
Fritz Hund colaborador de Mulliken.



Figura 15.38
Robert Sanderson Mulliken (1896-1986). Químico norteamericano que propuso la teoría de orbitales moleculares junto con Fritz Hund. Recibió el Premio Nobel de Química en 1966.

En esta sección veremos el modelo de enlace valencia y en la que sigue el de orbitales moleculares.

> El **modelo de enlace valencia** asume que los electrones en la molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. En el **modelo de orbitales moleculares**, se considera que se forman orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos.

Molécula del H_2

Comencemos la discusión sobre el modelo de enlace valencia considerando la formación de la molécula más sencilla posible, la de H_2. Cada átomo de hidrógeno aislado tiene un solo electrón, situado en un orbital 1s. Cuando la distancia entre estos dos átomos de hidrógeno es muy grande, no hay ninguna interacción entre ellos. La energía potencial elec-

trostática de este sistema formado por dos átomos de hidrógeno muy alejados entre sí, es cero por convención.

Si la distancia entre estos dos átomos de hidrógeno (H_A y H_B) disminuye, el electrón del átomo H_B empieza a sentir la atracción por el núcleo del átomo H_A y viceversa. Esto hace que la energía potencial del sistema disminuya. Al disminuir la distancia, el traslape entre los orbitales 1s de cada uno de los átomos aumenta. Si la distancia sigue disminuyendo, la energía potencial sigue haciéndose cada vez más negativa, hasta alcanzar un valor mínimo, que corresponde con la distancia de enlace en la molécula de H_2.

A partir de ese punto, una disminución en la distancia causa que la repulsión entre el núcleo del átomo H_A y el del átomo H_B, junto con la repulsión entre ambos electrones, empiece a ser cada vez más importante, hasta llegar a ser mayor que las atracciones. Esto se refleja en que la energía potencial empieza a aumentar, lo que se interpreta como que la molécula pierde estabilidad. La variación de la energía potencial en función de la distancia se presenta en la figura 15.39.

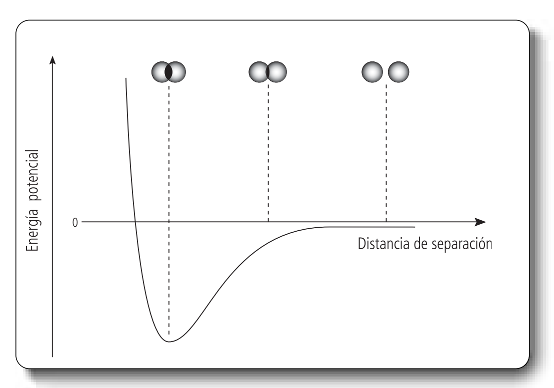


Figura 15.39
Cambios en la energía potencial de dos átomos de H, con respecto a los cambios en la distancia que los separa.

Los métodos de la mecánica cuántica permiten calcular con gran precisión las coordenadas del mínimo en esta gráfica, que corresponden a la distancia de enlace y a la energía de enlace, ambos valores disponibles de determinaciones experimentales. Con el modelo de enlace valencia se pueden hacer predicciones cuantitativas de la naturaleza del enlace químico.

Para obtener una función de onda para la molécula el modelo de unión valencia propone construirla a partir de todas las distribuciones posibles de todos los electrones alrededor de todos los núcleos atómicos.

Vamos, poco a poco, con el ejemplo del H_2. Las primeras contribuciones que se nos ocurre considerar son las covalentes, por ejemplo, aquella en la que el electrón 1 se encuentra descrito por una función 1s alrededor del núcleo A y el electrón 2 se encuentra descrito por una función 1s alrededor del núcleo B.

$$\Psi^{a}_{molec}\left(1,2\right) = \phi_{1sA}\left(1\right)\phi_{1sB}\left(2\right)$$

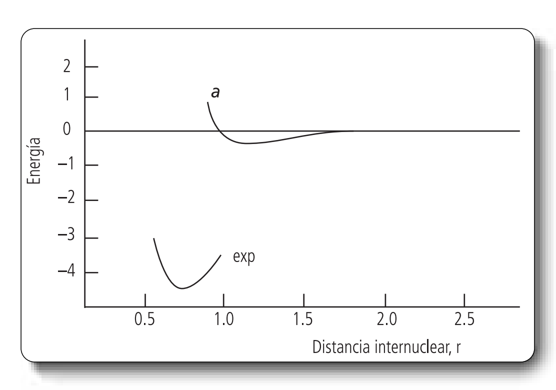


Figura 15.40
Energía de enlace experimental contra energía de enlace de la función "a".

Esta función de onda molecular "*a*" muestra una curva de enlace que se vuelve apenas negativa a una distancia muy superior a la distancia real del enlace H-H (ver la figura 15.40). Esta función de onda resulta ser inconveniente para poder explicar la distancia de enlace y la energía de disociación del H_2.

Una mejor función de onda molecular es la que considera, además de la "*a*", a la función en la que se permutan las coordenadas de los dos electrones, es decir, aquella en la que el electrón 1 se encuentra descrito por una función 1s alrededor del núcleo B y el electrón 2 se encuentra representado por una función 1s alrededor del núcleo A.

$$\Psi^{b}_{molec}\left(1,2\right) = \phi_{1sA}\left(1\right)\phi_{1sB}\left(2\right) + \phi_{1sB}\left(1\right)\phi_{1sA}\left(2\right)$$

Esta función de onda "*b*" en la que la descripción de los dos electrones es "deslocalizada" resulta mucho mejor que la "*a*", como se desprende del análisis de la figura 15.41. La deslocalización electrónica, es decir, el hecho de que el electrón 1 pueda estar descrito tanto en la cercanía del núcleo A, como en la del núcleo B, y lo mismo para el electrón 2, es una fuente de estabilidad para las moléculas, pues ahora cada electrón está siendo

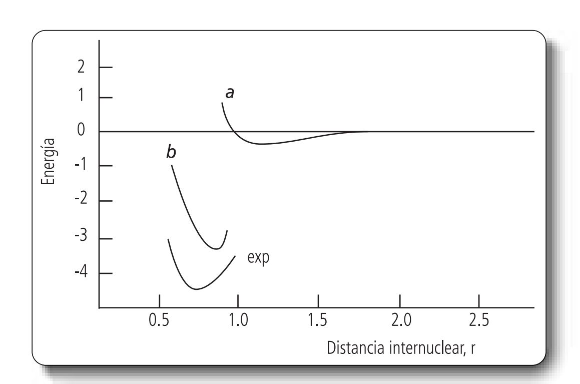


Figura 15.41
Energía de enlace experimental contra energía de enlace de las funciones "a" y "b".

atraído por ambos núcleos. La formación de una molécula cuando los electrones que antes pertenecían únicamente a un átomo, pueden deslocalizarse entre todos los núcleos enlazados ahora por los electrones.

Un tercer acercamiento a la curva experimental puede lograrse mediante la hibridación de orbitales, tema al que entraremos un poco más adelante.

Un cuarto acercamiento posible es considerando no sólo las distribuciones covalentes de los electrones, sino las distribuciones iónicas. En la figura 15.42 hemos colocado las cuatro formas de distribuir a todos los electrones de la molécula entre todos los núcleos, en las que las dos últimas corresponden a estructuras iónicas H^+H^-.

La función de onda molecular "*c*" correspondiente a estas cuatro distribuciones electrónicas es la siguiente, en la cual se ha dado un peso λ a las contribuciones iónicas:

H_A •1	H_B •2	$\phi_A(1)\ \phi_B(2)$
•2 H_A	H_B •1	$\phi_A(2)\ \phi_B(1)$
2• H_A •1	H_B	$\phi_A(1)\ \phi_A(2)$
H_A	2• H_B •1	$\phi_B(2)\ \phi_B(1)$

Figura 15.42
Dos distribuciones covalentes de los electrones, con sus funciones de onda parciales y dos distribuciones iónicas de los electrones, igualmente con sus funciones de onda parciales.

$$\Psi^c_{molec}\left(1,2\right) = \phi_A\left(1\right)\phi_B\left(2\right) + \phi_B\left(1\right)\phi_A\left(2\right) + \lambda\left[\phi_A\left(1\right)\phi_A\left(2\right) + \phi_B\left(1\right)\phi_B\left(2\right)\right]$$

En esta ecuación hemos dejado de describir a las funciones como del tipo 1s, pensando en que existen mejores maneras de representar a los electrones, como lo son los orbitales híbridos. Pues bien, resulta que la función "*c*" proporciona una curva de energía contra distancia mucho más cercana a la curva experimental, que es la que se muestra en la figura 15.43.

El mejor valor del factor peso, λ, es 0.24. Lo anterior implica que la molécula más covalente de todas, la del H_2, requiere para su descripción mecánico cuántica adecuada de términos iónicos. Estas cuestiones acabaron por dar nueva profundidad a los conceptos de covalencia y ionicidad, los cuales se conciben hoy como dos modelos extremos que se confunden en el caso del análisis de moléculas reales.

Enlace valencia para otras moléculas

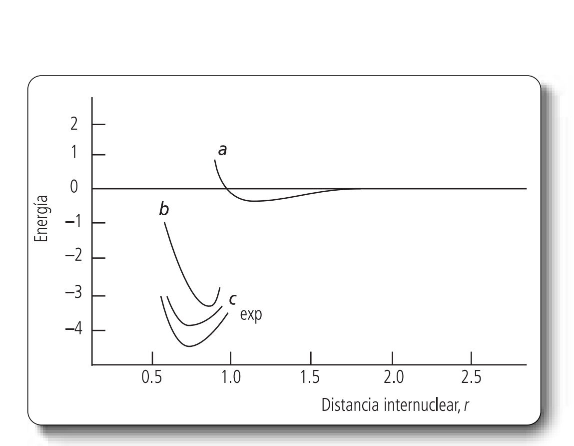
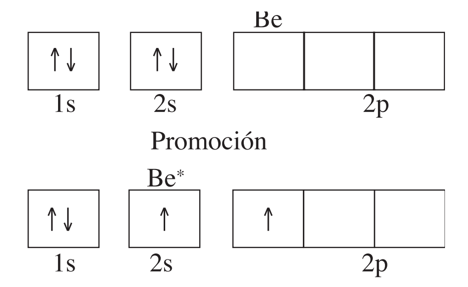


Figura 15.43
Energía de enlace experimental contra energía de enlace de las funciones "a", "b" y "c".

El modelo de enlace valencia también es capaz de explicar la geometría de las moléculas con más de dos átomos, con base en el concepto del traslape de orbitales atómicos.

Analicemos el caso de la molécula de $BeCl_2$. El modelo de RPECV nos predice, basándose en la estructura de Lewis, que ésta será una molécula lineal, pues sólo hay dos pares de electrones alrededor del átomo central.

El modelo cuántico de los átomos nos dice que el Be tiene configuración electrónica $1s^2\ 2s^2$, mientras que cada átomo de Cl tiene configuración $[Ne]3s^23p^5$. Para la formación de un enlace covalente, cada átomo tiene que aportar un electrón, para que así se forme un par de electrones que será compartido entre los dos átomos. Cada uno de los átomos de cloro tiene un electrón desapareado en un orbital *p*, listo para ser compartido. El berilio en cambio, tiene dos electrones de valencia apareados en un orbital 2s. Para que se forme el enlace, los electrones tienen que estar desapareados. Esto sucede si suponemos un estado excitado del átomo de berilio, al cual denotaremos como Be^*, en el que promovemos un electrón 2s a la subcapa 2p. En la promoción del berilio, la configuración electrónica es la siguiente:



Con esta configuración, un orbital *p* de uno de los átomos de cloro puede traslaparse con el orbital 2*s* formándose un enlace con un par de electrones, mientras que el orbital *p* del otro átomo de cloro puede traslaparse con el orbital 2*p* del berilio formándose el otro enlace, como se muestra en la figura 15.44.

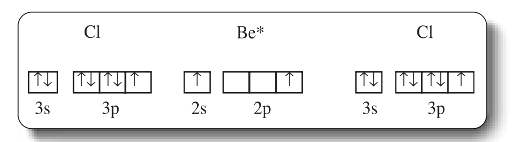


Figura 15.44
Formación del enlace Cl-Be-Cl. Sólo se indican los electrones de valencia.

Con esta explicación lo que se forma son dos enlaces Be- Cl diferentes, porque uno se forma con el traslape de un orbital *p* del cloro y un orbital *s* del berilio, y el otro con el traslape de dos orbitales *p* (uno del cloro y el otro del berilio). Esta situación se muestra en la figura 15.45. Con este esquema los dos tipos de traslape son de distinta magnitud, lo que sugeriría diferente energía para cada uno de los enlaces. Esto no es lógico para enlaces formados por los mismos átomos. Cuando dos átomos forman un enlace, éste tendrá que ser igual siempre y cuando los dos átomos sean iguales.

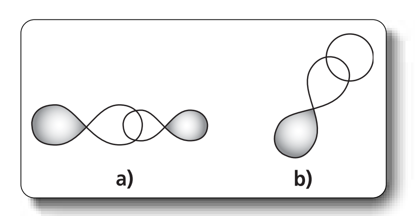
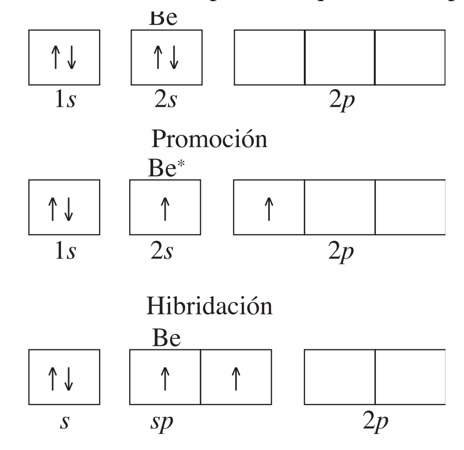


Figura 15.45
a) Traslape entre dos orbitales *p*.
b) Traslape entre un orbital *p* y un orbital *s*.

Para explicar el enlace en este caso, el modelo de enlace valencia utiliza orbitales híbridos. Los **orbitales híbridos** son orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo se combinan con el objeto de formar un enlace covalente. La **hibridación** es la mezcla de orbitales atómicos en un átomo (generalmente el átomo central de la molécula) para generar un conjunto de orbitales híbridos.

Los **orbitales híbridos** se obtienen al combinar dos o más orbitales atómicos no equivalentes, con la idea de formar enlaces covalentes. La **hibridación** es el proceso mediante el cual se obtienen orbitales híbridos a partir de orbitales atómicos. Los orbitales híbridos pertenecen al mismo átomo.

Para el caso del berilio, los orbitales atómicos no equivalentes son el 2*s* y el 2*p*. Los combinamos para obtener orbitales híbridos. Mezclamos un orbital 2*s* y un orbital 2*p* (que son los que tienen los electrones desapareados que servirán para formar el enlace).



Los orbitales se llaman *orbitales híbridos sp*, porque son el resultado de una mezcla de un orbital *s* y un orbital *p*. Se observa que dos orbitales 2*p* no participan en el enlace y se quedan vacíos.

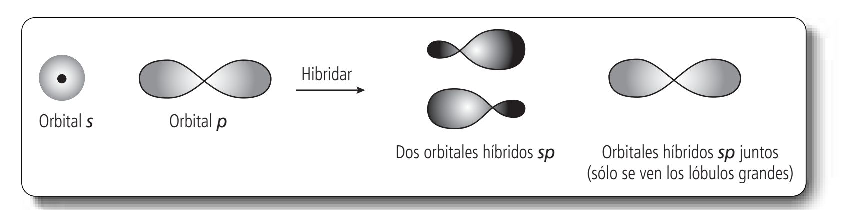


Figura 15.46
Los orbitales híbridos sp en el átomo de berilio. Los lóbulos de los orbitales híbridos apuntan a 180° uno del otro.

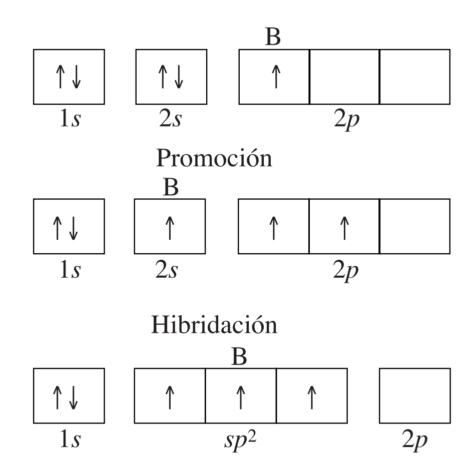
Analicemos ahora la molécula de BF_3, que es triangular de acuerdo con la predicción del modelo RPECV (figura 15.16). Esta geometría es posible sólo si existen en la molécula tres enlaces idénticos, colocados a 120° uno del otro. Analicemos las configuraciones electrónicas.

La configuración electrónica del flúor es $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$, mientras que la del boro es $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$. Con esta configuración el átomo de boro no puede utilizar el orbital 2*s* para formar un enlace con el flúor porque está ocupado por dos electrones. Si proponemos una configuración excitada en el átomo de boro, B*: $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^0$ ahora ya tenemos tres orbitales con un electrón cada uno, mediante los cuales se pueden formar enlaces con el flúor.

Al utilizar estos tres orbitales que contienen un electrón cada uno para llevar a cabo los enlaces con los átomos de flúor, obtendremos para el BF_3 tres enlaces no equivalentes que no tienen la disposición espacial apropiada para explicar la geometría triangular de la molécula.

Para describir correctamente a esta molécula necesitamos tres orbitales equivalentes, dirigidos hacia los vértices de un triángulo. La mecánica cuántica consigue esto, mediante una hibridación con un orbital 2*s* y dos orbitales 2*p*. Como para la mezcla se utiliza un orbital *s* y dos orbitales *p*, la hibridación se conoce como hibridación sp^2.

En resumen y al igual que en el caso anterior, empezamos promoviendo un electrón para después hacer la hibridación, como se indica a continuación.



A estos tres nuevos orbitales se les llama sp_2, por estar formados de un orbital *s* y dos orbitales *p*. Se observa que un orbital 2*p* no participa en el enlace y se queda vacío.

La formación de los enlaces en el BF_3 se presenta en la figura 15.47.

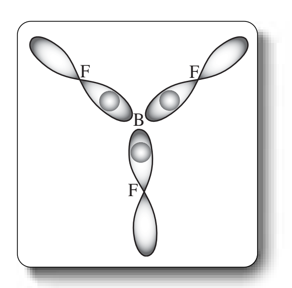
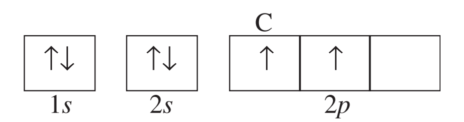


Figura 15.47
Formación de los enlaces en el BF_3. Se observan los tres orbitales híbridos sp^2 del boro enlazándose con los orbitales p de cada flúor.

Consideremos por último a la molécula de metano, CH_4. Comenzamos nuestro análisis con la configuración electrónica del átomo central, es decir, del átomo de carbono.



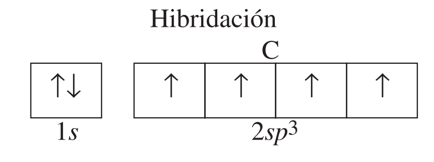
Como el átomo de carbono solamente contiene dos electrones desapareados, sólo podrá formar dos enlaces covalentes. Para formar los cuatro enlaces del metano necesitamos cuatro electrones desapareados. Esto se obtiene si se promueve un electrón del orbital 2*s* al orbital 2*p*, como se indica a continuación:

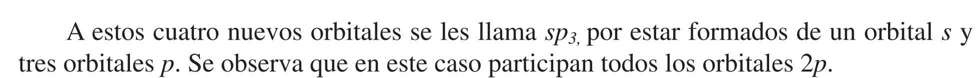
Promoción

C*

↑↓	↑	↑	↑	↑
1*s*	2*s*	2*p*		

Se necesitan cuatro orbitales equivalentes para formar los cuatro enlaces C-H equivalentes en el metano. Para lograrlo hacemos una hibridación con el orbital 2*s* y los tres orbitales 2*p*. Se obtiene una hibridación sp^3.





A estos cuatro nuevos orbitales se les llama sp_3, por estar formados de un orbital *s* y tres orbitales *p*. Se observa que en este caso participan todos los orbitales 2*p*.

La formación de los enlaces en el CH_4 se presenta el la figura 15.48.

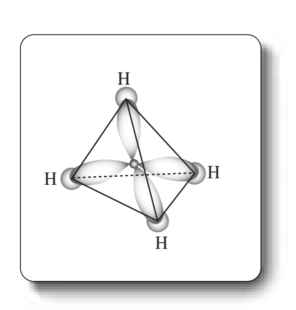
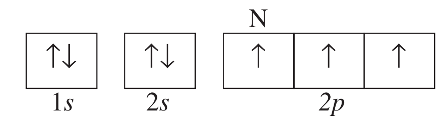
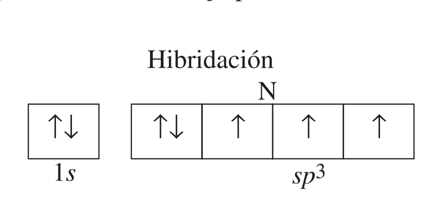


Figura 15.48
Formación de los enlaces en el CH_4. Se observan los cuatro híbridos sp^3 apuntando hacia los vértices de un tetraedro.

Otro ejemplo de hibridación sp^3 se presenta en el amoniaco (NH_3). El átomo de nitrógeno tiene cuatro pares electrónicos alrededor de él. La forma de acomodarlos es en un tetraedro. La estructura del amoniaco es similar a la del metano, por lo que la hibridación del nitrógeno en el amoniaco es sp^3, la misma que la del carbono en el metano. Para el nitrógeno, la configuración electrónica es

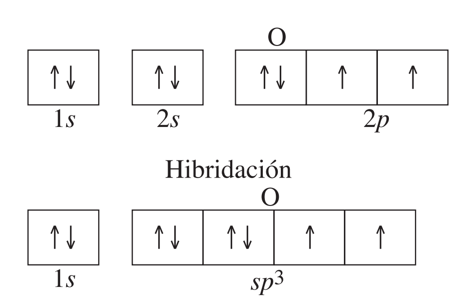


En este caso no llevamos a cabo la promoción, porque tenemos ocupados con uno o dos electrones todos los orbitales 2*s* y 2*p*. Lo que corresponde es hacer directamente la hibridación del orbital 2*s* y los tres orbitales 2*p*, para obtener una hibridación sp^3.



En este caso, los tres electrones desapareados participan en el enlace covalente con los átomos de hidrógeno, y el par de electrones apareado es el par libre del nitrógeno.

De la misma forma que para el carbono en el metano y para el nitrógeno en el amoniaco, en el oxígeno del agua la hibridación es sp^3, como se indica a continuación. En este caso hay dos pares electrónicos libres, que se sitúan en orbitales híbridos sp^3.



Existen otro tipo de hibridaciones donde participan los orbitales *d*, como se observa en la tabla 15.9.

Es importante resaltar en el modelo de unión valencia que el número de orbitales híbridos que se obtiene es igual al número de orbitales atómicos que se utilizaron en la hibridación. Por ejemplo, en la hibridación *sp*, se tomó un orbital *s* y otro orbital *p*, esto es dos orbitales atómicos. Se obtuvieron dos orbitales *sp*. En la hibridación sp^2 se tomó un orbital *s* con dos orbitales *p*, es decir, tres orbitales atómicos. Se obtuvieron tres orbitales híbridos sp^2. En la hibridación sp^3 se tomó un orbital *s* con tres orbitales *p*, es decir, cuatro orbitales atómicos. Se obtuvieron cuatro orbitales híbridos sp^3.

Moléculas con dobles y triples enlaces

El carbono no siempre tiene hibridación sp^3. Esto depende de la molécula que esté formando. Por ejemplo, si formamos la molécula de acetileno (C_2H_2). ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en la molécula?

Lo primero que hacemos es reconocer que la molécula es así:

$$H-C\equiv C-H$$

Cada átomo de carbono está unido a dos átomos distintos, un carbono y un hidrógeno. Además hay un enlace triple que también tenemos que considerar. De acuerdo con el modelo de Lewis, en el enlace triple se comparten tres pares de electrones.

Para cada átomo de carbono necesitamos 4 electrones desapareados. Uno para enlazarse al hidrógeno y tres para enlazarse al otro carbono con enlace triple. Hacemos las mismas consideraciones que para el metano, para lograr tener cuatro electrones desapareados.

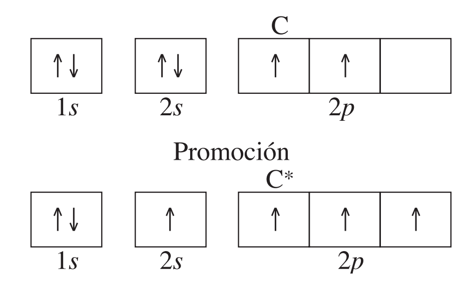
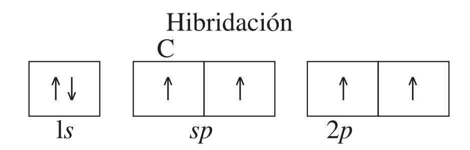


Tabla 15.9
Orbitales híbridos.

Orbitales atómicos puros del átomo central	Hibridación del átomo central	Número de orbitales híbridos	Forma de los orbitales híbridos	Ejemplos
s,p	*sp*	2	180° Lineal	$BeCl_2$
s,p,p	sp^2	3	120° Plana	BF_3
s,p,p,p	sp^3	4	109.5° Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
s,p,p,p,d	sp^3d	5	90° 120° Bipiramidal trigonal	PCl_5
s,p,p,p,d,d	sp^3d^2	6	90° 90° Octaédrica	SF_6
s,p,p,d	sp^2d	4		

Para reconocer cuál es la hibridación que se requiere, nos fijamos en el número de átomos que hay alrededor del átomo en cuestión. En este caso, alrededor de cada átomo de carbono hay dos átomos. El número de átomos enlazados al átomo de interés es igual al número de orbitales híbridos que se requieren. Para nuestra molécula tengo dos átomos alrededor de cada carbono, necesito dos orbitales híbridos. En la formación de dos orbitales híbridos se requieren dos orbitales atómicos, por lo que tomamos un orbital 2s y uno 2p. La hibridación queda como sigue:



Cada átomo de carbono en la molécula tiene hibridación *sp*. Quedan dos electrones sin formar el enlace, que dan lugar a enlaces π que forman el triple enlace. Esto se observa claramente en la figura 15.49.

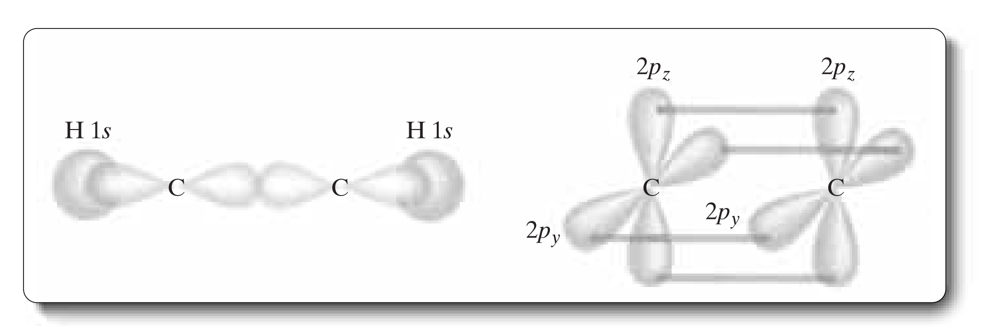
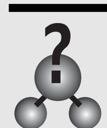


Figura 15.49
Formación de la molécula de acetileno. **a)** Traslape de los orbitales híbridos *sp*. **b)** Traslape de los orbitales *p*.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Moléculas con dobles enlaces

Describe la hibridación del átomo de oxígeno en la molécula de formaldehído (CH_2O). La estructura de Lewis de la molécula se presenta en la Figura 15. 50.

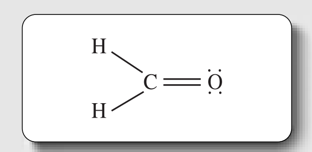
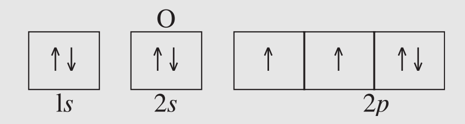
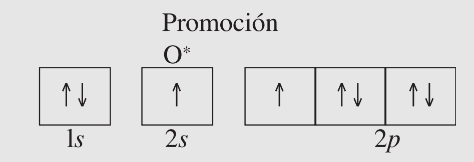


Figura 15. 50
Estructura de Lewis del formaldehído.

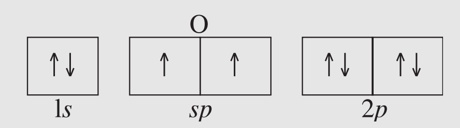
Comenzamos escribiendo la configuración electrónica del oxígeno,



En la estructura de Lewis se observa que hay dos pares electrónicos solitarios alrededor del átomo de oxígeno. Esos pares electrónicos tienen que ser equivalentes. No puede tomarse el par electrónico en el 2*s* y el par electrónico del 2*p* porque entonces serían distintos. Hacemos una promoción,

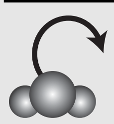


Los pares electrónicos libres son los que están en los orbitales 2*p*. Con los otros hacemos la hibridación que permite formar el enlace doble con el átomo de carbono. Recuerda que como es enlace doble se necesitan dos pares de electrones. La hibridación queda como



Algunos puntos importantes para reconocer la hibridación en moléculas con dobles y triples enlaces son los siguientes:

- En los enlaces dobles hay dos pares de electrones compartidos.
- En los enlaces triples hay tres pares de electrones compartidos.
- Para formar un enlace doble C=C se necesita un electrón desapareado en los orbitales 2*p* no hibridados de cada átomo de carbono. Para formar un enlace triple C≡C se necesitan dos electrones desapareados en dos orbitales 2*p* no hibridados de cada átomo de carbono.
- En el caso del oxígeno, los pares libres serán electrones apareados en orbitales 2*p*.



TE TOCA A TI:
Moléculas con dobles enlaces

1. Describe el enlace en la molécula de etileno (C_2H_4) y en la molécula de formaldehído (CH_2O). Para esta última, asume que la hibridación del átomo de oxígeno es sp.
2. Explica la hibridación del átomo de carbono en la molécula HCN.



DE FRONTERA:
Fullerenos

Si lo pensamos bien, las moléculas resultan ser espectaculares. Son un esqueleto formado por enlaces invisibles, donde las articulaciones o uniones son los átomos que la componen. Dentro de las moléculas hay algunas verdaderamente sorprendentes y bellas, pero la más simétrica es el fullereno.



Figura 15. 51
El fullereno C_{60}.

El fullereno además de bello es raro. Su extravagancia comienza en su composición porque sólo contiene carbono, cuando la mayoría de las moléculas están formadas por dos o más elementos químicos. La forma en que se acomodan los átomos de carbono también es espectacular. El esqueleto del fullereno es como un balón de fútbol hueco. Esto lo hace la molécula más bella y simétrica de la naturaleza. El fullereno es una de las formas alotrópicas del carbono. El diamante y el grafito, las otras dos, tienen ahora una compañera nueva.

Como la vida se hace alrededor del átomo de carbono, a este elemento no se le ha quitado el ojo de encima. Desde siempre se han estudiado sus compuestos y sus propiedades. Antes de 1985, año en el que se descubre el fullereno, se pensaba que no había nada escondido, que se sabía casi todo acerca de este elemento. Al ser uno de los más estudiados, lo que más sorprendió fue que el fullereno no se hubiera mostrado antes. Por eso algunos autores piensan que este descubrimiento es uno de los más grandes momentos en la química.

Todo comenzó cuando dos investigadores ingleses, Harry Kroto y Bob Curl, estudiaban las bandas interestelares y trataban de descubrir el tipo de compuestos que había en el espacio. Se encontraron que había compuestos que parecían largas cadenas de carbonos con nitrógeno e hidrógeno en sus extremos. El descubrimiento les sorprendió, pero como todo ocurría en el espacio no estaban seguros de la interpretación que le daban a sus observaciones.

Kroto y Curl conocieron en un congreso a otro investigador, Rick Smalley, (estadounidense) que trabajaba con láseres, y tenía en su poder un equipo que permitía evaporar sustancias y formar cúmulos. Cuando se conocieron, a Kroto se le ocurrió que se podía utilizar el equipo de Smalley con carbono para simular lo que ocurre en el espacio interestelar, y con eso comprobar

la existencia de los compuestos que creían que estaban en el espacio. Poco tiempo después, Curl convence a Smalley de colocar carbono en su equipo para hacer el experimento.

En septiembre de 1985, Kroto viaja a Houston para trabajar con Smalley. Colocan en el equipo carbono, hidrógeno y nitrógeno y comienzan la reacción. Lo que observan es que se formaba una especie que sólo contenía carbono, y contenía sesenta átomos. Pensaron que en esas condiciones de reacción tenían que agregar más hidrógeno y nitrógeno para que estos se unieran a las cadenas de carbono. Aumentaron la cantidad de hidrógeno y de nitrógeno, pero sólo observaron C_{60}, el cuál parecía ser un compuesto de gran estabilidad.

Después de muchos experimentos se convencieron de la existencia del C_{60}, pero aún no sabían cómo se podían acomodar sesenta átomos de carbono de tal forma que todos tuvieran cuatro enlaces. Tiempo después se les ocurre una estructura de balón de fútbol, inspirados en la carpa geodésica que construyó Richard Bunckminster Fuller para la expo en Montreal en 1967. Así se descubrió la molécula más bonita de la naturaleza en opinión de muchos. Inspirados en el nombre de Fuller, a este compuesto se le llamó "fullereno".

Además del fullereno con 60 átomos hay otras moléculas, que por su parecido se conocen como fullerenos, como el C_{70}, el C_{76} y el C_{84}. Todos son menos simétricos que el C_{60}.

El fullereno se descubrió en 1985. En 1990 se pudo sintetizar una suficiente cantidad del mismo como para estudiar sus propiedades. Cuando la estructura de los fullerenos se probó hasta que todo el mundo quedó satisfecho, se pensó que era una molécula con una arquitectura tan peculiar que tenía que tener propiedades inusuales. Compañías como AT&T, DuPont, IBM y Exxon han invertido millones de dólares en investigar sus características y sus posibles aplicaciones. Se puede utilizar como una caja donde se colocan átomos de otros elementos, que al estar ahí encerrados podrían a su vez cambiar sus propiedades. También se pueden conectar y con eso hacer máquinas invisibles al ojo humano. Además, parecen tener propiedades eléctricas y posible actividad biológica contra virus como el del SIDA.

Los fullerenos se encontraron porque se quería saber más de la naturaleza. Durante esas investigaciones, Kroto y Smalley sólo iban en busca del conocimiento, no iban en la búsqueda de las posibles aplicaciones que sus descubrimientos tendrían. Después, una vez que los fullerenos fueron identificados y reconocidos fue que se pensó en lo que se podrían aplicar, y es ahora que se busca en qué se pueden utilizar. Dentro de la investigación nunca se sabe si lo que haces podrá utilizarse, ni si lo que descubres se aplicará pronto o nunca, pero eso no debería de importar, porque el objetivo fundamental de la investigación científica es la búsqueda de la "verdad".

El principal fin del investigador es saber más, es construir el conocimiento acerca del mundo que nos rodea. Si eso además nos lleva a tener una mejor calidad de vida está bien, pero eso es adicional. La construcción del conocimiento es lo fundamental. Cuando alguna vez, en alguna clase durante tu vida, pienses que lo que aprendes no está relacionado con nada, y te surge la pregunta de ¿esto para qué me sirve?, piensa que una buena posible respuesta es "para saber más". Eso, debería de ser suficiente.

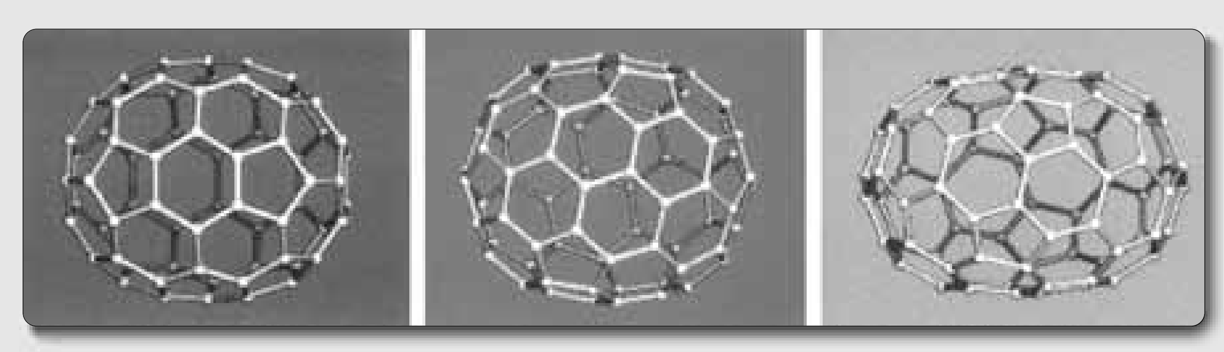


Figura 15.52
Otros fullerenos, el C_{70}, el C_{76} y el C_{84}.

Modelo de orbitales moleculares

El modelo de enlace valencia es uno de los dos modelos mecánico cuánticos que se utilizan para describir el enlace. En este modelo se asume que los electrones en una molécula están en orbitales atómicos híbridos. Esta es una limitación del modelo porque, finalmente, los electrones en una molécula deberían estar en toda la molécula, y no localizados en los átomos. Además, en algunos casos el modelo de enlace valencia no puede explicar propiedades experimentales, como por ejemplo, el hecho de que la molécula de O_2 sea paramagnética.

De acuerdo con el modelo de enlace valencia, esta molécula tiene todos los electrones apareados y es diamagnética, pero en el experimento resulta ser claramente paramagnética lo que significa que tiene electrones desapareados.

El modelo de orbitales moleculares es otra forma de describir el enlace que se basa en la mecánica cuántica. Con éste se pueden explicar, entre otras, las propiedades magnéticas de los compuestos. En el modelo de orbitales moleculares se construyen orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos de los átomos que forman el enlace, y los electrones se sitúan en los orbitales moleculares. De esta forma, los electrones se ubican en toda la molécula. Una vez que se construye el diagrama de orbitales moleculares, los orbitales atómicos dejan de existir. Ahora la molécula tiene una configuración electrónica en términos de esos orbitales moleculares, y los electrones se localizan en esos orbitales moleculares.

El **modelo de orbitales moleculares** está basado en la construcción de orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos. Los orbitales moleculares pertenecen a toda la molécula.

Orbitales de enlace y antienlace

Para construir un orbital molecular se considera que los orbitales atómicos se pueden sumar o restar. Con esto se obtienen **orbitales moleculares de enlace** y **orbitales moleculares de antienlace**. En el orbital molecular de enlace, la densidad electrónica entre los núcleos que forman el enlace es mayor. En el orbital molecular de antienlace, la densidad electrónica entre los núcleos de los átomos que forman el enlace es cero. Esto se debe a que los electrones en los orbitales tienen características ondulatorias. Una propiedad única de las ondas es que su interacción puede ser constructiva (cuando las ondas están en la misma fase) o destructiva (cuando las ondas están desfasadas), como se observa en la figura 15.53.

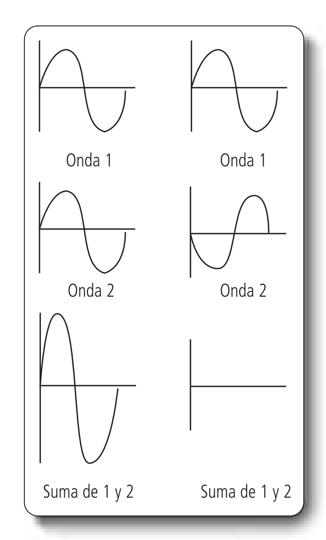


Figura 15.53 Interacción constructiva y destructiva.

La formación de orbitales de enlace corresponde a una interacción constructiva (en una onda se incrementa la amplitud, lo que es equivalente a aumentar la densidad electrónica entre los núcleos), mientras que la de antienlace corresponde a una interacción destructiva (el decremento en la amplitud de la onda es equivalente a la disminución de la densidad electrónica entre los núcleos).

En general, un orbital molecular de enlace tiene una energía menor y una estabilidad mayor que los orbitales atómicos que lo formaron, mientras que un orbital de antienlace tiene mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que le dieron origen. Como el nombre lo sugiere, los orbitales de enlace favorecen el enlace, mientras que los orbitales de antienlace lo desfavorecen.

Los orbitales moleculares de enlace provienen de interacciones constructivas. Los de antienlace de interacciones destructivas. En los orbitales de enlace, la densidad electrónica entre los núcleos es mayor y el enlace está favorecido. En los orbitales de antienlace, la densidad electrónica entre los núcleos es menor, y el enlace está desfavorecido.

Orbitales sigma (σ) y pi (π)

Al igual que hay distintos tipos de orbitales atómicos, hay diferentes formas de orbitales moleculares. En este texto estudiaremos tan solo dos de ellas, el **orbital sigma (σ)** y **el orbital pi (π).** En un orbital tipo sigma, la densidad electrónica se concentra simétricamente alrededor de una línea que une a los dos núcleos que forman el enlace. El orbital sigma (σ) está sobre el mismo eje que el enlace. En los orbitales pi (π), la densidad electrónica se sitúa arriba y debajo de la línea imaginaria que une a los dos núcleos que forman el enlace. El orbital pi se forma con orbitales *p* que están perpendiculares al eje del enlace. En la figura 15.54 se muestra un orbital tipo sigma y un orbital tipo pi.

El orbital atómico más sencillo es el tipo *s*. Si sumo dos orbitales tipo *s*, obtengo un orbital sigma de enlace (σ). Cuando los resto se obtiene un orbital sigma de antienlace (σ*). El orbital s tendrá menor energía que los orbitales *s* que le dieron origen. El orbital *s** tendrá mayor energía que los orbitales *s* que le dieron origen. En la figura 15.55 se muestra el diagrama de niveles energéticos para un orbital molecular tipo sigma construido a partir de orbitales *s*. Se observan también los orbitales atómicos que le dieron origen.

Figura 15.54
Orbital sigma, sobre el eje molecular. Orbital pi situado arriba y abajo del eje molecular.

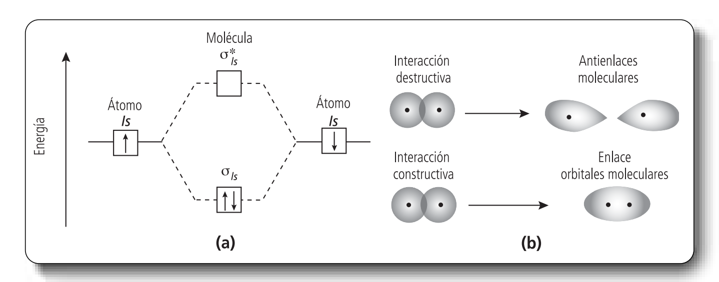


Figura 15.55
Diagrama energético de orbitales tipo *s*, que forman orbitales moleculares tipo sigma.

Los orbitales tipo *p* también se suman o restan. En este caso se complica un poco porque hay dos tipos de interacción. Por ejemplo, dos orbitales *p* se pueden aproximar uno al otro "de frente" cuando los dos orbitales *p* están sobre el eje de la molécula. Esto da lugar a un orbital sigma, que puede ser de enlace o de antienlace dependiendo del tipo de interacción, como se observa en la figura 15.56.

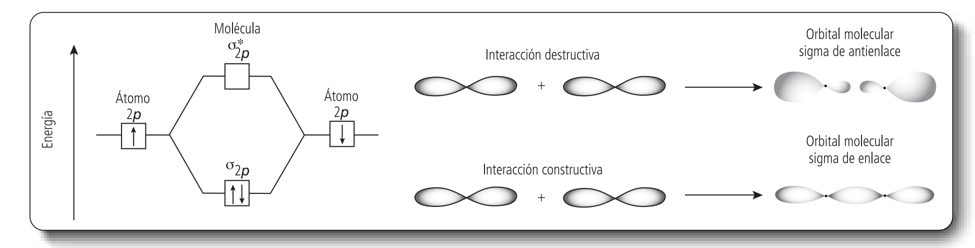


Figura 15.56
Interacción tipo sigma entre dos orbitales tipo p.

Además, los orbitales *p* se pueden aproximar "de lado" cuando los dos orbitales están perpendiculares al eje de la molécula. Esto genera orbitales tipo pi, que pueden ser de enlace o de antienlace, como se observa en la figura 15.57.

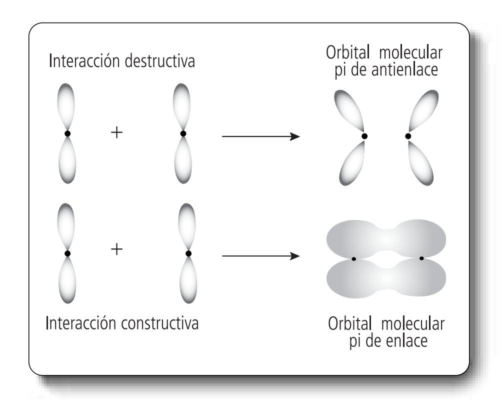


Figura 15.57
Interacción tipo pi entre dos orbitales tipo *p*.

En la figura 15.58 se muestra el diagrama de niveles energéticos para un orbital molecular tipo pi. Se observan también los orbitales atómicos que le dieron origen.

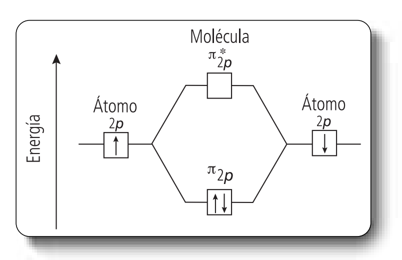


Figura 15.58
Diagrama energético de orbitales tipo *p*, que forman orbitales moleculares tipo pi.

Los orbitales moleculares se construyen siempre igual. Es decir, dos orbitales tipo *s* siempre darán un orbital sigma de enlace y otro de antienlace. Los orbitales *p* darán orbitales sigma y orbitales pi. En este último caso, como se tienen dos tipos de orbitales *p* perpendiculares al eje molecular, vamos a obtener dos orbitales pi, que tendrán la misma energía. El orden en el que aparecerán los orbitales sigma y pi provenientes de orbitales tipo *p* depende de la molécula. En la figura 15.59 se muestran dos tipos de diagramas de orbitales moleculares que involucran orbitales *p*. Se observan dos formas de ordenarlos. En el primero, los orbitales moleculares tipo pi son más estables (menor energía) que los tipos sigma. En el segundo son los orbitales tipo sigma los más estables.

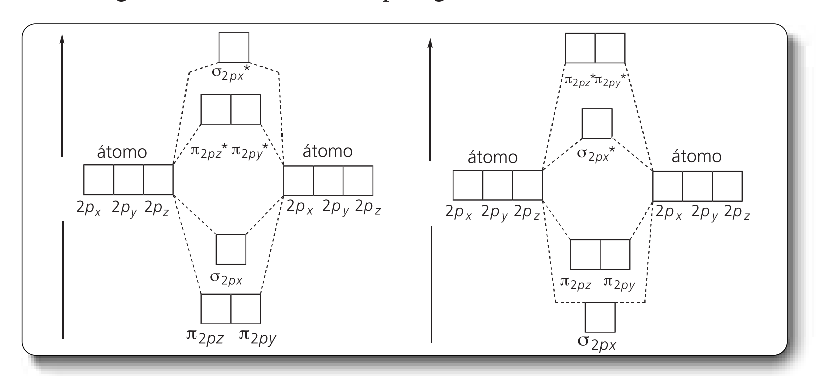


Figura 15.59
Diagramas de orbitales moleculares que involucran orbitales *p*.

Es útil recordar que un enlace doble siempre estará formado por un enlace sigma y un enlace pi. Un enlace triple siempre estará formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

Configuración electrónica molecular

Con los orbitales moleculares de las moléculas se construye su configuración electrónica. Para poder escribir la configuración electrónica molecular primero hay que ordenar a los orbitales moleculares en orden creciente de energía. Después podemos seguir estas reglas sencillas para colocar a los electrones en los orbitales moleculares.

- El número de orbitales moleculares formados es siempre igual al número de orbitales atómicos que se utilizaron para la construcción de los orbitales moleculares.
- Mientras más estable es el orbital de enlace, más inestable es su correspondiente orbital de antienlace.
- Los electrones se colocan en los orbitales moleculares siguiendo un orden de energía creciente. Se comienza con los de menor energía y se termina con los de mayor energía. En una molécula estable, el número de electrones ubicados en orbitales de enlace es mayor que el número de electrones situados en orbitales de antienlace.
- Al igual que en los orbitales atómicos, en cada orbital molecular se pueden acomodar dos electrones con diferente espín.

- Cuando los electrones se añaden a orbitales moleculares que tienen la misma energía, el arreglo más estable es el que tiene mayor número de electrones con espines paralelos. Esto obedece a la regla de Hund, igual que en los orbitales atómicos.
- El número de electrones en los orbitales moleculares es igual al total de electrones que contenían los átomos que forman el enlace.

En el modelo de orbitales moleculares se define el **orden de enlace** como una medida de evaluar si se han formado enlaces simples, dobles, triples o de naturaleza intermedia entre estos. El orden de enlace se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación,

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}\left[\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace}\right]$$

El orden de enlace indica la fuerza del enlace. Por ejemplo, si una molécula tiene dos electrones en un orbital de enlace (electrones de enlace) y ningún electrón en orbitales de antienlace (electrones de antienlace), el orden de enlace será igual a uno. Eso significa que hay un enlace covalente sencillo entre los átomos y la molécula es estable. El orden de enlace puede ser fraccionario. Un orden de enlace igual a cero o negativo muestra que la molécula no existe porque es inestable. El orden de enlace sólo puede utilizarse de manera cualitativa. Veamos algunos ejemplos.

La molécula más sencilla de todas es el H_2. Cada átomo de hidrógeno tiene un orbital 1s. Los orbitales se suman y restan, con lo cuál se forma el diagrama de orbitales moleculares de la figura 15.60.

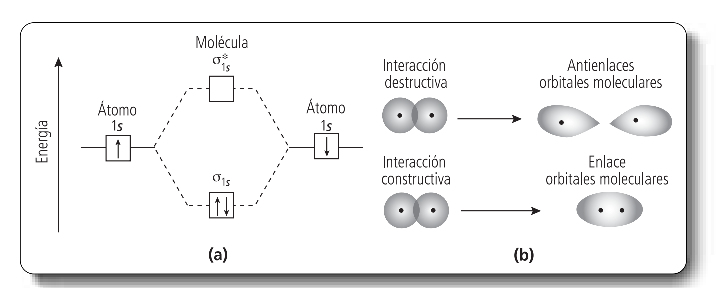


Figura 15.60
Diagrama de orbitales moleculares para H_2.

La configuración electrónica molecular del H_2 es

$$(1\sigma)^{2}(1\sigma^{*})$$

Es importante notar que el número cuántico principal del orbital atómico es el mismo en el orbital molecular (en este caso 1). El orden de enlace de esta molécula es igual a 1.

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}\,[e(\sigma)\text{-}e(\sigma^*)] = \frac{1}{2}[2-0] = 1$$

Podemos ahora construir a la molécula de He_2 (figura 15.61). La configuración electrónica molecular del He_2 es

$$(1\sigma)^{2}(1\sigma^{*})^{2}$$

En este caso el orden de enlace es igual a cero

$$\text{Orden de enlace} = \frac{1}{2}\,[e(\sigma)-e(\sigma^*)] = 1/2[2-2] = 0$$

y la molécula no existe.

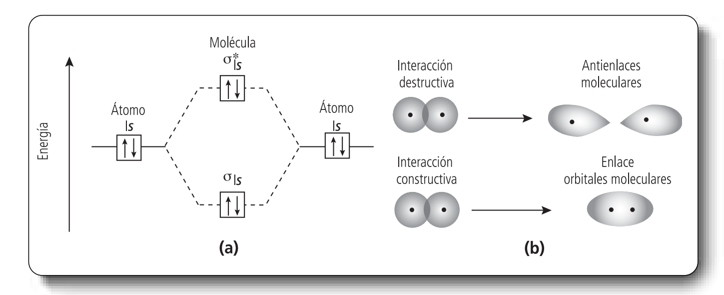
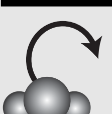


Figura 15.61
Diagrama de orbitales moleculares para He_2.



TE TOCA A TI:
Orbitales moleculares

En la figura 15.62 se muestra en diagrama de orbitales moleculares para H_2, He_2, H_2^+ y He_2^+.

Con base en estos diagramas:

a) Calcula el orden de enlace para cada molécula.

b) Determina cuál de las moléculas es la más estable y cuál la menos estable.

c) Ordena a las moléculas en orden creciente de estabilidad.

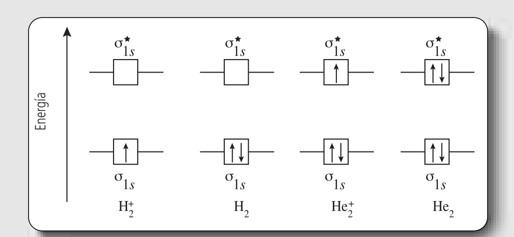


Figura 15.62
Diagrama de orbitales moleculares para H_2, H_2^+, He_2, He_2^+.

En la figura 15.63 se muestran los diagramas de orbitales moleculares para todas las moléculas diatómicas que pueden formarse con los elementos del segundo período de la tabla periódica. Sólo se presentan moléculas homonucleares (con los mismos átomos). Se muestran también el orden de enlace, la longitud de enlace, la energía de disociación y las propiedades magnéticas.

En la figura se observa que la molécula de O_2 es paramagnética, lo mismo que resulta de la medición experimental.

El modelo de orbitales moleculares se aplica para todo tipo de moléculas, no sólo para moléculas formadas por los mismos átomos. Como ejemplo veremos una molécula formada por dos átomos diferentes, el óxido de nitrógeno NO.

Para construir el diagrama de orbitales moleculares ponemos un diagrama de energía con los respectivos orbitales para cada átomo, como se observa en la figura 15.64. Como son distintos átomos, los orbitales tienen valores diferentes de energía, los del oxígeno quedan más abajo. Se construye el diagrama de la misma forma que con las

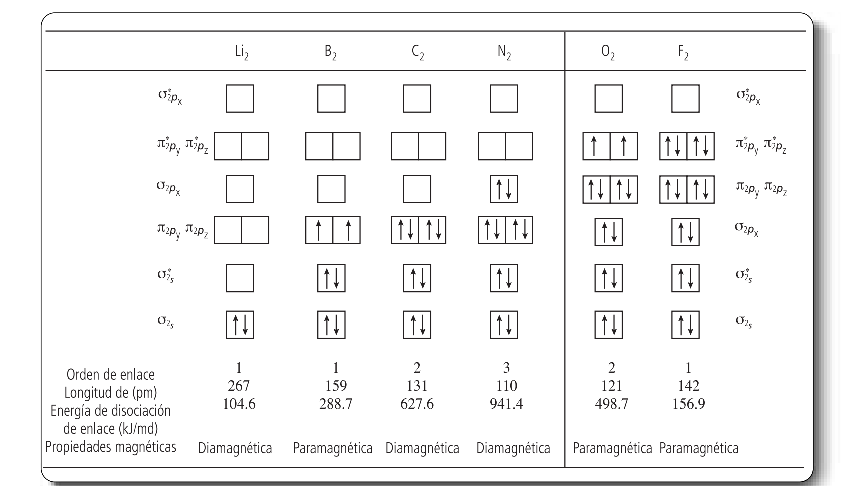


Figura 15.63
Orbitales moleculares para moléculas homonucleares formadas con elementos del segundo periodo de la tabla periódica.

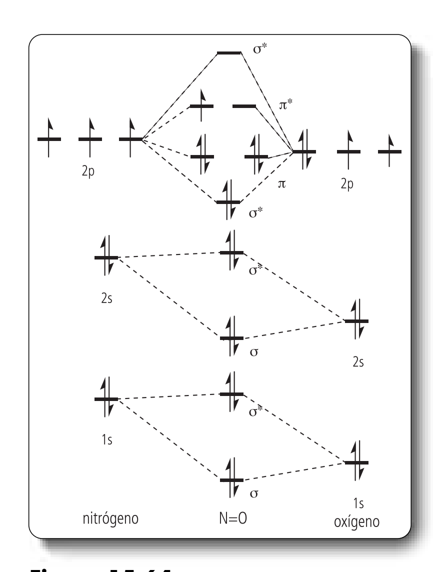


Figura 15.64
Construcción del diagrama de orbitales moleculares de NO.

moléculas homonucleares. Una vez construido el diagrama se ponen los electrones. En este caso queda un electrón desapareado en un orbital pi de antienlace (π^*). Calculamos el orden de enlace para esta molécula,

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}[\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace}]$$

$$\text{orden de enlace} = {}^1/_2(10 - 5\ ) = 2.5$$

El orden de enlace es fraccionario, lo que indica un enlace intermedio entre el doble y el triple. (Ver figura 15.65)

Construir orbitales moleculares es cosa sencilla para moléculas diatómicas. Cuando los sistemas son más grandes, los orbitales moleculares se construyen a través de cálculos computacionales. La química computacional es una rama de la química teórica que tiene como uno de sus objetivos el calcular los orbitales moleculares de las moléculas, para con ello explicar las propiedades de reactividad y estabilidad. El modelo de orbitales moleculares es hoy día una de las formas más eficaces de explicar y predecir el enlace químico.

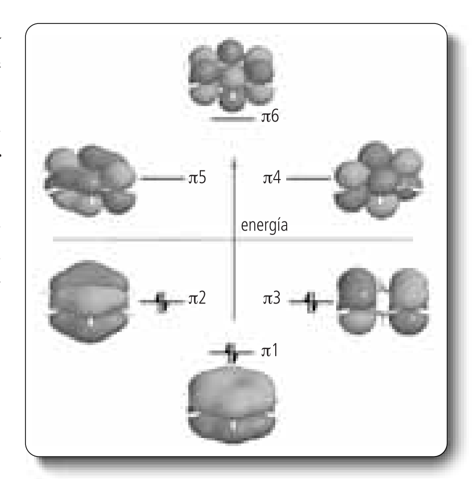


Figura 15.65
La química computacional se basa en el cálculo de los orbitales moleculares.



DE FRONTERA:
Conductores, semiconductores y aislantes

Sabido es que los metales conducen la electricidad con facilidad. Esto debe poderse explicar con el modelo de orbitales moleculares.

Consideremos dos átomos metálicos. Al juntarlos podemos formar un orbital molecular. Si ponemos más átomos se formarán más orbitales moleculares. Dado que en un sólido el número de átomos que se tienen es altísimo, (del orden de $1\text{x}10^{23}$ átomos) los orbitales moleculares que se construyen son muchos. Todos están muy cercanos en energía unos de otros, porque se forman a partir de los mismos orbitales atómicos. Por eso se dice que forman bandas.

El modelo que se utiliza para analizar la conductividad eléctrica se conoce como el modelo de bandas, llamado así porque los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de bandas formadas por el traslape de los orbitales moleculares. La banda que contiene a los electrones se conoce como la banda de valencia. La banda que no contiene electrones se conoce como la banda de conducción, porque a esa banda se moverán los electrones libremente. La buena o mala conducción de la electricidad depende de qué tan cercanas o lejanas en energía estén la banda de valencia y la banda de conducción. En la figura 15.66 se muestra como se encuentran las bandas en un metal conductor, un semiconductor y un aislante.

Se observa que en el conductor la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia es prácticamente inexistente. Los electrones se pueden mover con facilidad entre una y otra banda, con lo cual se produce la conducción de la electricidad.

En el material aislante, la diferencia de energía entre una banda y la otra es muy grande. Se necesita mucha energía para que un electrón pase de la banda de

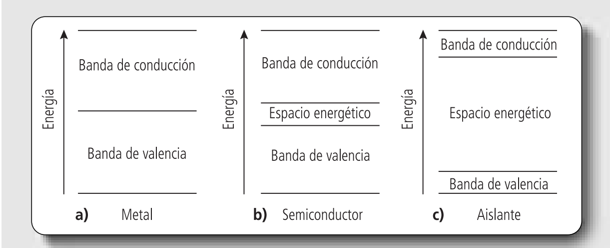
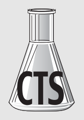


Figura 15.66
Comparación entre las diferencias de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia para tres tipos de materiales. **a)** Conductor, **b)** semiconductor, **c)** aislante.

valencia a la de conducción. Debido a esto los materiales se comportan como aislantes (por ejemplo, el vidrio).

En los semiconductores, la diferencia de energía entre la banda de conducción y la de valencia es intermedia, ni tan pequeña como en los conductores, ni tan grande como en los aislantes. Si al sistema se le da la energía necesaria para excitar a los electrones de una banda a la otra, el material se volverá conductor. Esto se logra incrementando la temperatura, o con impurezas de ciertos elementos. Los semiconductores son materiales que normalmente no conducen la electricidad, pero que pueden conducirla a elevadas temperaturas o cuando se combinan con cantidades pequeñas de otros elementos. Los elementos como el silicio y le germanio tienen estas características. El uso de semiconductores en transistores y celdas solares ha revolucionado la industria electrónica en las últimas décadas.



CTS Tecnológico:
Quimiluminiscencia

La quimiluminiscencia es como la fotoquímica pero al revés. En la fotoquímica la luz produce reacciones químicas. En la quimiluminiscencia son las reacciones químicas las que producen luz. Esto ocurre porque durante las reacciones químicas se producen átomos o moléculas en estados excitados, que emiten luz cuando regresan a su estado basal.

El ejemplo más novedoso de esto es el de los tubos de plástico que sirven como linternas. Estos tubos contienen varias sustancias en su interior. Una de ellas está dentro de un tubo de vidrio delgado. Cuando el tubo de plástico se dobla, el de vidrio se rompe y las sustancias se juntan, llevándose a cabo una reacción química.

$$R-C(=O)-C(=O)-R + H_2O_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} C_2O_4 \text{ (ciclo: C(=O)–C(=O)–O–O)} + 2ROH$$

$$C_2O_4 \text{ (ciclo: C(=O)–C(=O)–O–O)} + FLU \longrightarrow 2CO_2 + FLU^*$$

Figura 15.67
Reacción quimiluminiscente que se lleva a cabo en los tubos de plástico que sirven como linternas.

Estos tubos contienen en su interior un derivado del ácido oxálico, peróxido de hidrógeno y una sustancia fluorescente. En el interior del tubo de vidrio hay un catalizador, que al ponerse en contacto con las sustancias acelera la reacción. Uno de los productos de la reacción, el C_2O_4, es una especie con alta energía que no se puede aislar. Reacciona rápida y exotérmicamente para producir CO_2. Al hacerlo la sustancia fluorescente (FLU) pasa a un estado excitado, que al regresar al estado basal emite luz. Las reacciones que se llevan a cabo se muestran en la figura 15.67.

El luminol (figura 15.68) es otra sustancia quimiluminiscente. En ocasiones, ciertas reacciones químicas producen el fenómeno de la luminiscencia en muchos seres vivos, como bacterias, insectos, moluscos y peces.

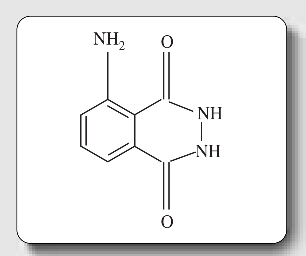


Figura 15.68
Fórmula química desarrollada del luminol.

ENLACE COVALENTE COORDINADO

Ya en el capítulo 4 dimos una "Introducción a los compuestos de coordinación", en la que los definimos y mencionamos algunas de sus características, pero no profundizamos en la naturaleza del enlace covalente coordinado, ni mencionamos los modelos de enlace que lo explican.

Un modelo de enlace siempre se plantea como la respuesta a una necesidad de explicar las propiedades de un grupo de sustancias. Para los compuestos de coordinación, las propiedades más notables que sería deseable explicar, son las propiedades magnéticas y el color en estos compuestos, así como su geometría molecular.

La primera teoría que logró algún éxito en explicar los compuestos de coordinación, fue justamente la teoría de enlace valencia, cuyas bases hemos presentado en este mismo capítulo, y que como veremos logra explicar algunas de estas propiedades mediante conceptos derivados de la mecánica cuántica.

Consideremos dos compuestos de níquel, el $K_2[NiCl_4]$ y el $K_2[Ni(CN)_4]$. En ambos compuestos, el anión es un complejo, formado por el enlace coordinado entre el catión Ni^{2+}, que actúa como ácido de Lewis y los Cl^- o CN^-, que como bases de Lewis que son donan cada uno un par de electrones al Ni^{2+}. (Si no recuerdas lo que es un ácido y una base de Lewis, revisa el capítulo 4).

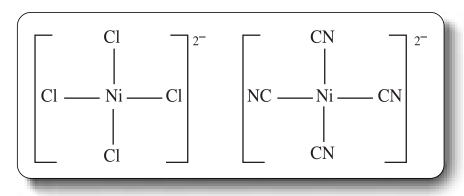


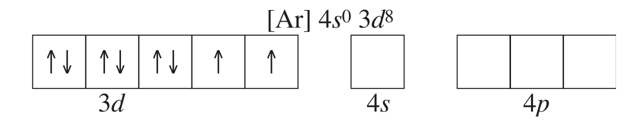
Figura 15.69
Representaciones de Lewis del $[NiCl_4]^{2-}$ y el $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Las representaciones de Lewis para estos compuestos están en la figura 15.69.

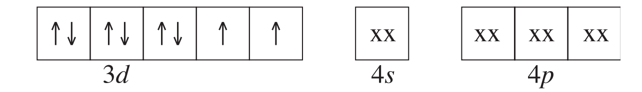
A pesar de lo parecido de sus fórmulas, estos dos compuestos son totalmente diferentes. El $K_2[NiCl_4]$ es una sustancia paramagnética, de color verde y experimentalmente, mediante difracción de rayos X, se sabe que el anión tiene geometría tetraédrica. Por otro lado, el $K_2[Ni(CN)_4]$ es una sustancia diamagnética, de color amarillo en la cual los aniones tienen geometría cuadrada. ¿Cómo explicar estas diferencias?

Como vimos en este mismo capítulo, la teoría de enlace valencia logra explicar la geometría de muchas moléculas mediante la propuesta de orbitales híbridos en el átomo central. Extender nuestros conocimientos de hibridación para explicar la geometría tetraédrica en el $[NiCl_4]^{2-}$ es bastante sencillo.

La configuración electrónica para el ion Ni^{2+} es [Ar] $4s^0\ 3d^8$, coloquemos a los electrones de valencia en "cajitas" semejantes a las que empleamos anteriormente.

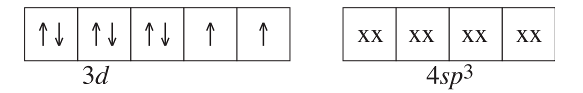


Cada uno de los cuatro iones Cl^- comparte un par de electrones con el átomo central, y podrían acomodarse en los orbitales vacíos de éste. Representando a los electrones de los cloruros como "*x*", nos quedaría:



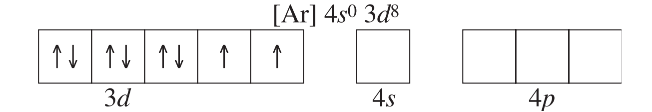
Como ya sabes, si proponemos que los enlaces entre el Ni^{2+} y los cloruros se realizan a través del orbital 4*s* y los tres orbitales *p*, no podemos explicar la geometría tetraédrica. Entonces podemos proponer una hibridación sp^3 para este complejo, de manera totalmente análoga a lo que propusimos para el metano. El conjunto de orbitales sp^3 del metano está construido a partir de orbitales 2*s* y 2*p*, mientras que el conjunto sp^3 del níquel en este ejemplo, está construido a partir de orbitales 4*s* y 4*p*. Ambos conjuntos tie-

nen exactamente la misma geometría, aunque difieren en tamaño y en energía, por haber sido construidos con orbitales de distinto número cuántico principal.



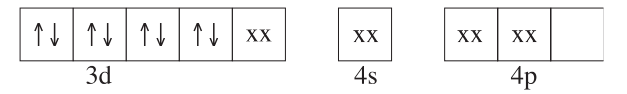
La aplicación de la teoría de enlace valencia nos ha permitido explicar tanto la geometría de esta especie química, como su paramagnetismo, ya que se observa que en los orbitales *d* existen dos electrones desapareados.

Ahora tratemos de explicar las propiedades del $[Ni(CN)_4]^{2-}$ mediante el mismo procedimiento:



Este acomodo de los electrones del ion metálico no nos permite explicar el comportamiento diamagnético de esta sustancia, pues se sabe que el diamagnetismo está asociado a la ausencia total de electrones desapareados. Por otro lado, como ya sabemos, los orbitales atómicos disponibles para el enlace con los ligantes en esta disposición de los electrones, generan una geometría tetraédrica, y sabemos que en nuestro compuesto de interés la geometría es cuadrada.

Si promovemos al ion Ni^{2+} a un estado en el que los ocho electrones "*d*" se encuentren apareados, obtenemos una configuración en la que hay un orbital "*d*" vacío, disponible para participar en el enlace con los ligantes.



Los cinco orbitales " *d*" tienen distintas formas o distribuciones espaciales, como se muestra en la figura 15.70.

Para poder explicar la geometría cuadrada del ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$, será necesario construir orbitales híbridos que tengan esta misma geometría, es decir, que tengan sus lóbulos dirigidos hacia los vértices de un cuadrado. Podemos elegir –arbitrariamente– que la molécula se encuentre sobre el plano *xy*, y que los enlaces coincidan con los ejes cartesianos. Entonces utilizaremos para la hibridación, al orbital 4s, y a orbitales atómicos que tengan sus lóbulos dirigidos sobre los ejes *x* e *y*. Éstos son los orbitales p_x, p_y y $d_{x_2-y_2}$.

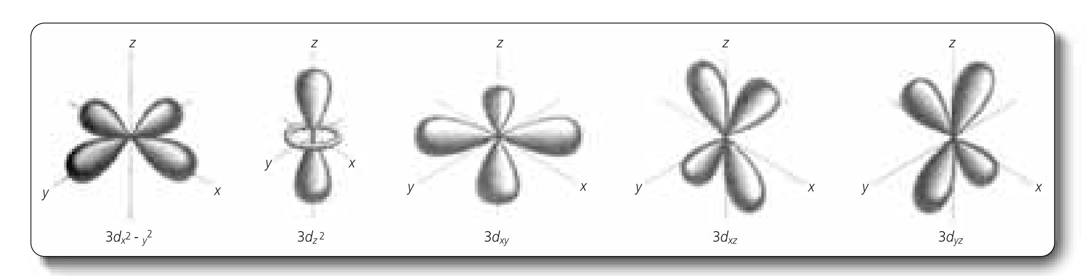
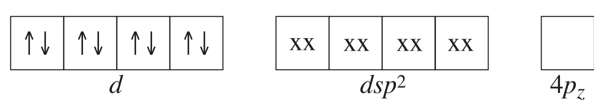


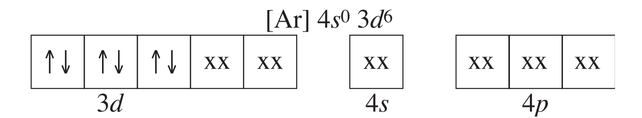
Figura 15.70
Formas o distribuciones espaciales de los cinco orbitales *d*. Se muestra lo que se conoce como porción angular de los cinco orbitales *d*, que corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón en una dirección específica a partir del núcleo. Las zonas con mayor probabilidad electrónica están dadas por la dirección en la que apuntan los lóbulos de estos orbitales.

Los cuatro orbitales híbridos que se generan se llaman dsp^2, (ver tabla 15.9) pues están construidos a partir de un orbital "*d*", un orbital "*s*" y dos orbitales "*p*", y cada uno está dirigido a uno de los vértices de un cuadrado. Cada uno puede alojar un par de electrones provenientes del CN^-.



Veamos ahora otros ejemplos, con complejos de número de coordinación 6. El $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (hexaciano ferrato(II)) es diamagnético mientras que el $[Fe(H_2O)_6{}^{2+}]$ (hexaacuo hierro(II)) es paramagnético; ambos son octaédricos.

La configuración electrónica del Fe^{2+} es: [Ar] $4s^0\ 3d^6$. Consideremos primero el caso diamagnético, es decir, el que no tiene electrones desapareados.



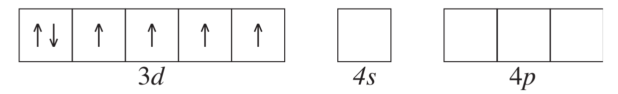
En los seis 6 orbitales atómicos que tenemos vacíos en el hierro podemos alojar seis pares electrónicos provenientes de los seis ligantes, pero estos orbitales tienen distintas distribuciones espaciales, por lo que no pueden usarse tal cual para explicar los seis enlaces idénticos en una molécula octaédrica. Como queremos obtener seis orbitales equivalentes y que cada uno esté dirigido hacia uno de los vértices de un octaedro, se empleará en la hibridación al orbital "*s*", a los orbitales p_x, p_y, p_z y a los orbitales $d_{x_2-y_2}$ y d_{z_2}.

Estos seis orbitales híbridos se denominan d^2sp^3

↑↓ | ↑↓ | ↑↓ xx xx xx xx xx xx

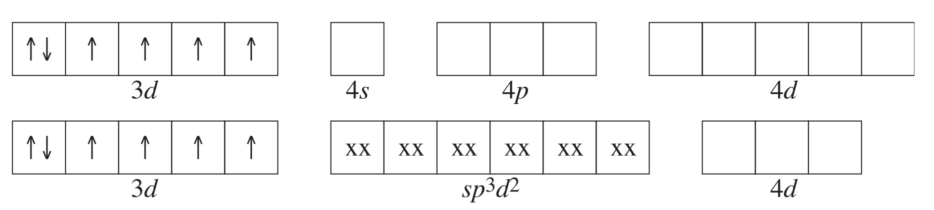
$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ d^2sp^3

Ahora intentemos explicar el paramagnetismo y la geometría del $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Para explicar el paramagnetismo, coloquemos a los electrones d de la siguiente manera:



Al parecer, ya no tenemos orbitales *d* disponibles en el átomo central para generar los seis orbitales híbridos que requerimos.

Sin embargo hay que recordar que existen, aunque vacíos, los orbitales 4*d*, que tienen la misma forma que los orbitales 3*d*, por lo que también se pueden emplear para generar un conjunto de orbitales híbridos geométricamente correctos. A diferencia de los anteriores, a éstos se les llama sp^3d^2, para indicar que los orbitales "*d*" empleados en la hibridación, son los más externos.



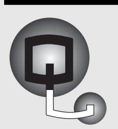
Así hemos visto como la teoría de enlace valencia, mediante la hibridación, puede atinadamente explicar la geometría y las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación. Para explicar el color se necesitan otras teorías, que están fuera del alcance de un curso de Química General.



TE TOCA A TI:
Hibridación

El ion $[CuCl_5]^{3-}$ tiene una geometría de pirámide cuadrada. ¿Cuántos orbitales híbridos del cobre se necesitan para explicar sus enlaces con los cloruros?

¿Cuáles son los orbitales atómicos del Cu que pueden combinarse para generar los orbitales híbridos necesarios?



QUÍMICA IBEROAMERICANA:
Compuestos de coordinación en la región

Por Hugo Torrens, profesor de la facultad de Química de la UNAM

Prácticamente toda Latinoamérica tiene profesores de química inorgánica y algunos realizan investigación. Desde luego, el número de investigadores varía, casi proporcionalmente, con la dimensión económica de cada nación.

Por razones históricas, la química de coordinación es el área de mayor actividad; esto se refleja en el número de publicaciones especializadas. Argentina y Chile tienen una larga tradición en estudios espectroscópicos, Venezuela ha estructurado grupos sólidos en cinética y catálisis y Brasil tiene una vigorosa investigación en química covalente; en México hay desarrollo, principalmente en la química de los metales de transición, desde la química de coordinación clásica hasta la organometálica y la catálisis, pasando por la bioinorgánica y la química de los metales nobles.

En general, todas las grandes instituciones de investigación tienen grupos de química de coordinación mientras que estudios enfocados al estado sólido, a la química covalente, son áreas de menor impulso.

Argentina

Argentina tuvo una estrecha relación académica con Alemania y todavía hoy se advierte una permanencia de la escuela alemana en áreas como la química covalente y la espectroscopía. Argentina es el único país latinoamericano que ha recibido un Premio Nobel en Química: Luis F. Leloir en 1970. (Y dos más en Medicina, B.A. Houssay, 1947 y C. Milstein, 1984).

Existen grupos de investigación importantes en varias Universidades. En la Universidad de Buenos Aires, destaca el trabajo de Mireille Perec; en la Universidad del Litoral el de Rafael Calvo, en la Universidad Nacional del Sur el de Alicia Chopa, en la Universidad Nacional de Córdoba, el de Gustavo Argüello. En la Universidad Nacional de Rosario se encuentra Sandra Signorella, quien estudia procesos cinéticos y catalíticos en compuestos de coordinación, mientras que en la Universidad de Tucumán, Néstor E. Katz y su grupo realizan interesantes estudios espectro-electroquímicos. En la Universidad de Río Cuarto se encuentran Stella M. Chiacchiera, Edgardo N. Durantini y Juana J. Silber interesados en catálisis por transferencia de fase en compuestos de coordinación. Por último, en la Universidad Nacional de la Plata, que es donde hay más actividad en esta área, destacan Pedro Aymonino, Carlos O. Della Vedova, Guillermina L. Estiú, Helge Willmer y por M.R. Félix.

Brasil

Brasil es, sin duda, el país latinoamericano con mayor cantidad y diversidad de investigaciones en química inorgánica. Es probablemente donde se genera la de mayor calidad en la región.

La mayor parte de la investigación en química inorgánica en Brasil está centrada en el estudio de diversos aspectos de los compuestos de coordinación, como son la estereoquímica, la fotoquímica, la electroquímica y la bioinorgánica.

La institución de mayor presencia, con sus múltiples sedes, es la Universidad de São Paulo, donde destaca el grupo de Elia Tfouni, realizando estudios fotoquímicos sobre compuestos de Rutenio, y João V. Comassetto interesado en química inorgánica covalente de organoteluros y organoselenuros. En el Instituto de Química de São Carlos —de la USP— destacan el grupo de Douglas W. Franco, interesados en parámetros magnéticos de compuestos de Ru, y el de Víctor E. Yushmanov enfocado a estudios bioinorgánicos serios. También son importantes: la Universidad Federal de Santa María, la Universidad Federal de Santa Catarina, la Universidad Federal de Ceará, la Universidade do Parana y la Fede-

ral de Minas Gerais y en la Universidad Federal do Rio Grande do Sul se desarrollan importantes trabajos en catálisis. Por su parte, la Universidad Estadual de Campiñas, tiene un grupo de investigación de frontera en química organometálica, encabezado por la notable María D. Vargas, interesada en aspectos estructurales, cinéticos y de reactividad.

En los años más recientes ha venido aumentando el interés por la química de los elementos del bloque “p”, particularmente en la Universidad Federal de Santa Catarina, la Universidad Federal de Paraiba, en el grupo de Clovis Peppe y en la propia Universidad de São Paulo.

Una notable e inesperada relación académica de Brasil es la que se ha establecido durante muchos años con Japón. Muchos de los apellidos de investigadores brasileños son de origen japonés pero mas allá de esto, las relaciones de colaboración con ese país son extensas y productivas

Chile

En Chile se desarrolla principalmente química de coordinación, con un marcado interés por los estudios espectroscópicos. Entre los estudios más novedosos se encuentran el de la activación de los enlaces Carbono-x (x = F, Cl, H) con compuestos de coordinación de Re, que desarrolla Hugo Klahn en La Universidad Católica de Valparaíso, así como la química de coordinación con ligantes tio-amido-fosfinato, a los que llaman ligantes inorgánicos o libres de carbono, desarrollada por Mauricio Valderrama y Eugenio Simón-Manso, en la Pontificia Universidad Católica de Chile. También en la Pontificia, destacan Barbara Loeb, que colabora con I. Chávez y J. M. Manríquez, en el estudio espectroscópico de cromóforos en compuestos de coordinación de Re, Ru y Os con ligantes nitrogenados.

Por su parte, de la Universidad de Chile, hay que mencionar dos grupos de investigación. Por un lado Eugenia Espondine y Ana María Atria quienes, con Víctor Calvo colaboran en la caracterización magnetoestructural de compuestos de cobre y, por otro lado, la prolífica Ma. Teresa Garland, quien estudia derivados acetato, tioacetato, tiocarbamato, etcétera, de Cu, Zr, Gd y La.

México

La química inorgánica en México se desarrolla a partir de la década de los 70, cuando surge un marcado interés por la química de coordinación de los metales de transición. Esta rama sigue siendo la dominante, iniciada por Jacobo Gómez Lara, Lena Ruiz y Hugo Torrens, en la Universidad Nacional Autónoma de México. En la actualidad la investigación en química inorgánica se ha diversificado considerablemente hacia áreas como la bioinorgánica o la organometálica y la catálisis, y ha aumentado el interés por la química de los elementos representativos, tanto en materiales moleculares como reticulares, destacando en esto último el grupo de Raymundo Cea. La investigación mexicana en química inorgánica se encuentra marcadamente centralizada en la capital del país, que cuenta con varias instituciones importantes, además de la mencionada UNAM.

En el Centro de Investigación y Estudios Avanzados, del IPN, destaca el trabajo de Ángeles Paz, Rosalinda Contreras, María de Jesús Rosales y Norberto Farfán, principalmente en Química de Coordinación y Organometálica.

En la Universidad Autónoma Metropolitana, destacan Antonio Campero, Leticia Lomas y Rubén Arroyo, todos ellos orientados hacia la química del estado sólido y Juan Padilla en particular a la magnetoquímica.

Actualmente empieza a haber desarrollo en la provincia, principalmente en la Universidad de Guanajuato, donde cabe mencionar a Guillermo Mendoza, que realiza estudios en Química de coordinación y bioinorgánica y a Jorge Cervantes, especialista en la química del silicio. Recientemente se ha desarrollado en la Universidad Autónoma de Nuevo León, investigación en el área de estado sólido, principalmente por Leticia Torres.

Venezuela

En Venezuela una proporción muy considerable de los químicos inorgánicos están interesados en el estudio de procesos cinético-catalíticos y particularmente con aquellos que tienen que ver con el petróleo. PDVSA, el equivalente al PEMEX mexicano, es una importante fuente de financiamiento de este sector. Roberto Sánchez Delgado es, sin duda el químico inorgánico más conocido e influyente de Latinoamérica. Sus oficios han relacionado y enriquecido no sólo a los grupos de investigación de su país con sus equivalentes ingleses, españoles, franceses, italianos, alemanes, etcétera, sino que su influencia ha sido determinante para el desarrollo de otros grupos en América del Sur.

En el Instituto Venezolano de Investigación Científica colaboran varios grupos, incluyendo al del propio Sánchez-Delgado. Hay que mencionar también que los grupos encabezados por Ysaura de Sanctis, Alejandro J. Arce y Maribel Navarro. tienen una considerable canti-

dad de colaboradores por lo que la actividad de esta institución es no sólo abundante sino relevante.

Otros grupos de Investigación importantes de Venezuela, en diversas áreas de la química inorgánica, son los de la Universidad de los Andes, en Mérida, representada por Maricela Reyes, Bernardo Fontal y Fernando Bellandi. También en la Universidad Simón Bolívar, se genera investigación en el área, principalmente a través del trabajo de E. D. Greaves y Helena Teruel, así como en la Universidad de Carabobo con Pablo J. Baricelli.

Costa Rica

La química inorgánica en Costa Rica es Carlos Murillo. Como brazo derecho de F. Albert Cotton en la Texas A&M University, Murillo publica, sin embargo, como investigador de la Universidad de Costa Rica. Él solo ha publicado más artículos que todos los investigadores de Chile o, de Brasil o de México.

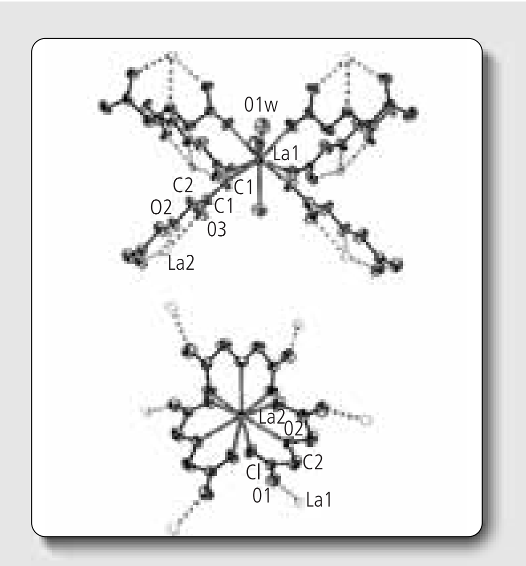


Figura 15. 71 Estructura cristalina de un compuesto de coordinación.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Enlace iónico

1. Calcula la energía de red cristalina para el fluoruro de potasio utilizando la ecuación de Kapustinskii, y compara este valor con el obtenido mediante la ecuación de Born-Landé.

$$E_{at}\,(K) = 89 kJ/mol, \quad r(K^+) = 152 \text{ pm} \quad r(F^-) = 117 \text{ pm}$$

2. Plantea un ciclo de Born-Haber para la formación del $CaCl_2$. Escribe el nombre que recibe el cambio de energía asociado a cada proceso, señalando en cada caso si se trata de un proceso exotérmico o endotérmico. No es necesario que realices ninguna operación.

3. En cada una de las siguientes parejas de cationes, elige al que tenga el mayor poder polarizante:
a) Ba^{2+}, Na^+
b) Cs^+, K^+
c) Li^+, Al^{3+}
d) Mg^{+2}, Pb^{+2}
e) Ca^{2+}, Sn^{2+}

4. En cada una de las siguientes parejas de aniones, elige al que sea más polarizable:
a) F^-, O^{2-}
b) Br^-, S^{2-}
c) O^{2-}, Se^{2-}
d) I^-, F^-
e) SCN^-, CN^-

5. En cada una de las siguiente parejas de compuestos, elige al compuesto en el que el enlace tenga un mayor carácter covalente:
a) Ag_2S, Na_2O
b) NaF, LiI
c) Na_2O, Na_2Se
d) $PbCl_2$, $MgCl_2$,
e) $AlCl_3$, $AlBr_3$

TRPECV

6. Para las siguientes moléculas o iones, dibuja su estructura de Lewis. Haz una predicción de los ángulos de enlace alrededor del átomo central en cada especie y por último nombra la geometría resultante (toma en cuenta solamente a los átomos, no a los pares solitarios).

(a) PCl_3 **(e)** $TeCl_4$ **(i)** SCN^- **(m)** $CdCl_4^{-2}$
(b) $CHCl_3$ **(f)** $ZnCl_4^{-2}$ **(j)** NH_4^+ **(n)** NH_2^-
(c) $CHBr_3$ **(g)** $HgCl_2$ **(k)** H_3O^+ **(ñ)** $SnCl_5^-$
(d) SiH_4 **(h)** NO **(l)** XeF_4

7. ¿Cuántos átomos hay directamente enlazados a un átomo central en una molécula tetraédrica y cuántos en un arreglo octaédrico?

8. Establece la geometría alrededor de cada átomo de carbono en los siguientes compuestos:
a) C_2H_2
b) C_2H_4
c) C_2H_6
d) C_6H_6
e) $C_2H_2Br_2$

Enlace valencia

9. Explica por qué la deslocalización electrónica, es decir el hecho de que los dos electrones de un enlace puedan pensarse como pertenecientes a cualquiera de los dos átomos enlazados, resulta fundamental para entender el enlace covalente.

10. Explica el concepto de hibridación y explica por qué no es necesaria la hibridación en un átomo aislado.

11. ¿Cuáles son las diferencias entre el modelo de enlace valencia, el modelo de Lewis, y el modelo de orbitales moleculares? Explica ventajas y desventajas de cada uno y establece en qué caso utilizarías cada uno de los modelos de enlace.

12. Describe el enlace en la molécula de etano (C_2H_6) y en la molécula de etanol (C_2H_5OH). Para esta última, asume que la hibridación del átomo de oxígeno es sp^3.

13. Explica la hibridación del átomo de carbono en el anión SCN^-.

14. Dibuja una curva de energía potencial para la formación del enlace Cl_2.

15. Describe el enlace en las siguientes moléculas. Determina la hibridación del átomo de silicio en las mismas.
a) SiO_2 **b)** $SiCl_4$ **c)** SiH_4 **d)** SiO_3 **e)** Si_2O_6

16. Describe el enlace en las siguientes moléculas. Determina la hibridación del átomo de nitrógeno en las mismas.
a) NH_3 **b)** N_2Cl_4 **c)** NO_3^-

17. Analiza las siguientes reacciones y describe los cambios en la hibridación de los átomos de carbono, si es que ocurre alguna,
a) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$
b) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$
c) $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$
d) $H_3C-C\equiv C-CH_2-OH + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O$
e) $H_3C-CH=CH_2 + 4O_2 \rightarrow 2CO_2 + CO + 3H_2O$
f) $H_2C=C=CH_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$

18. Explica la formación de un enlace sigma y la formación de un enlace pi. Establece cuáles son las diferencias entre un enlace sigma y un enlace pi.

19. ¿Cómo difiere un orbital atómico de un orbital hibridado? ¿Es posible la hibridación entre dos orbitales 2p? Explica tu respuesta.

20. Describe la hibridación del cloro en el PCl_5.

Orbitales moleculares

21. De acuerdo con el modelo de orbitales moleculares, define y explica el significado de los siguientes términos: orbital de enlace, orbital de antienlace, orden de enlace, enlace sigma, enlace pi.

22. Utiliza el modelo de orbitales moleculares y explica por qué no existen las moléculas diatómicas formadas por los elementos de la familia del berilio.

23. Para cada elemento de la familia del oxígeno construye el diagrama de orbitales moleculares de la molécula diatómica. Calcula el orden de enlace y describe las propiedades magnéticas de las moléculas. Contesta y explica, ¿es necesario presentar el diagrama de orbitales moleculares con todos los orbitales atómicos para calcular el orden de enlace?

24. Dibuja un diagrama de orbitales moleculares para las siguientes moléculas neutras hipotéticas: Ne_2 y FNe. Ahora dibuja el diagrama de orbitales moleculares de los aniones y de los cationes respectivos. Establece cuál de las moléculas (iónicas o neutras) es la más estable y cuál la más inestable.

25. Utiliza el modelo de orbitales moleculares y compara las estabilidades relativas de cada una de las siguientes especies:

a) F_2, F_2^+ y F_2^-
b) O_2, O_2^+ y O_2^-
c) Ar_2, Ar_2^+ y Ar_2^-
d) N_2, N_2^+ y N_2^-
e) C_2, C_2^+ y C_2^-
f) Al_2, Al_2^+ y Al_2^-
g) Li_2, Li_2^+ y Li_2^-
h) B_2, B_2^+ y B_2^-

26. En general, un enlace sencillo está formado por enlaces sigma, uno doble es un sigma y un pi, y uno triple es un enlace sigma y dos enlaces pi. Hay muy pocas excepciones a esta regla. Demuestra que el C_2 y el B_2 son ejemplos de estas excepciones.

27. Utiliza el modelo de orbitales moleculares y ordena de mayor a menor longitud de enlace cada una de las siguientes especies:

a) Br_2, Br_2^+ y Br_2^-
b) S_2, S_2^+ y S_2^-
c) Ne_2, Ne_2^+ y Ne_2^-
d) P_2, P_2^+ y P_2^-
e) Ca_2, Ca_2^+ y Ca_2^-
f) B_2, B_2^+ y B_2^-
g) H_2, H_2^+ y H_2^-
h) C_2, C_2^+ y C_2^-

BIBLIOGRAFÍA

Casabó i Gispert, J., *Estructura atómica y enlace químico*, Editorial Reverté, S.A. Barcelona, 1996.

Chang, R., 6ª Edición, *Chemistry*, McGraw Hill, Nueva York, 1998.

Cruz, D., Chamizo, J.A., Garritz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico*, Pearson Educación, México, 2002.

Herron, J.D., Frank, D.V., Sarquis, J.L., Sarquis, M., Schrader, C.L. y Kukla, D.A., *Chemistry*, Heath, Lexington, 1993.

Hewitt, P.G., *Física conceptual*, Addison-Wesley Iberoamericana, segunda edición, Wilmington, 1995.

Hugh, Aldersey-Williams, *The most beautiful molecule. An adventure in chemistry*, Aurum Press 1995.

Huheey, J.E. , Keiter,E.A., Keiter,R.L. *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity.* 4ª Ed. Harper- Collins, Nueva York, 1993.

Wilbraham, A.C., Staley, D.D., Simpson, C.J. y Matta, M.S., *Chemistry*, Addison-Wesley, 3ª edición, Menlo Park, 1993.

Wulfsberg, G., *Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 2000.

TERCERA PARTE

LA APLICACIÓN

CAPÍTULO 16

Equilibrios ácido-base

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO:
Es lo mismo pero no es igual

Cuando de la materia se trata, parece que la naturaleza ha hecho divisiones *por pares*. Así encontramos a los fenómenos, que son químicos o son físicos; a los elementos, que son metales o no metales; a las sustancias, que son polares o no polares, puras o mezclas, ácidas o básicas.

¿De dónde sale el empeño de la naturaleza por "aparear" las cosas, de manera que se distingan pero a la vez se complementen? ¿Será ésta una necesidad para que las sustancias reaccionen?

Una de las novelas de Goethe, "Afinidades electivas", constituye una de las pocas obras literarias cuyo tema principal es una teoría química: la idea de las afinidades electivas, que sugiere que ciertas entidades químicas poseen una particular y definible "química" entre sí. ¿Será esto cierto, o sólo forma parte del tema de una divertida novela?

Dicen que en este mundo todos tenemos nuestra media naranja. Si lo pensamos así, los ácidos son las medias naranjas de las bases, los oxidantes de los reductores, los metales de los no metales. Si no hubiera contrarios, no existirían las medias naranjas ni las naranjas completas. La división es una necesidad para explicar la reactividad química, como la "teoría de las naranjas" intenta analizar las relaciones humanas. ¿Será esta la única forma existente, la de acomodar por pares, de analizar y entender la reactividad química? ¿Para qué necesitamos que las sustancias sean ácidas o básicas? ¿Es esto sólo un nombre o hay algo fundamental que hace diferentes a las sustancias, como hay cosas esenciales que distinguen a hombres de mujeres?

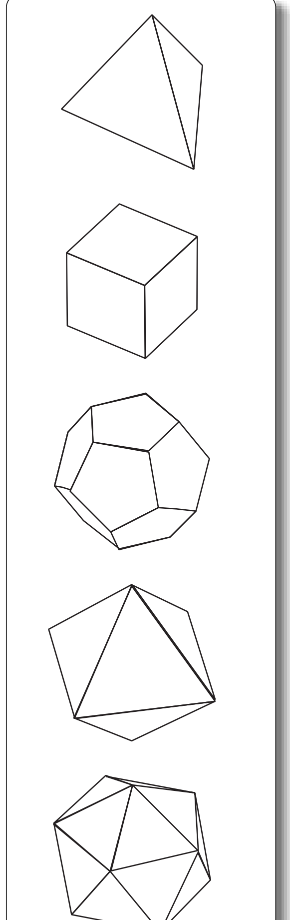


Figura 16.1
Todas son figuras geométricas, pero no todas las figuras geométricas son iguales.

ÁCIDOS Y BASES DE BRÖNSTED

Como ya se mencionó en el capítulo 5, desde la antigüedad se clasificó a un tipo de sustancias como ácidos y a otro como bases o álcalis, aunque fue a finales del siglo XIX cuando Svante Arrhenius formuló la primera definición de ácidos y bases que se apoyaba en la estructura de estas sustancias. En la definición de Arrhenius entramos al microcosmos para nombrar a los ácidos y a las bases: un ácido es una sustancia capaz de ionizarse para ceder iones H^+; y una base es una sustancia capaz de ionizarse para ceder iones OH^-.

> Arrhenius:
> Un ácido es una sustancia capaz de ceder iones H^+, una base es una sustancia capaz de ceder iones OH^-.



Figura 16.2
Svante A. Arrhenius (1859-1927). Químico sueco conocido por su teoría de la disociación en iones de los electrolitos. En 1889 hizo otra contribución importante al proponer una ecuación para la constante de velocidad de reacción, creando el concepto de "Energía de activación". Se convirtió, junto con van't Hoff y Ostwald en uno de los fundadores de la fisicoquímica. Recibió el Premio Nobel de química en 1903.



Figura 16.3
Johannes N. Brönsted (1879-1947). Químico danés que propuso una definición más adecuada de los ácidos y las bases, como donadores y aceptores de protones.

Esta definición fue un gran avance, pero con ella no se puede explicar el comportamiento básico de sustancias como el amoniaco, NH_3, o el carbonato de sodio Na_2CO_3, que siendo plenamente reconocidas como bases, no poseen en su estructura iones OH^-.

El problema fue resuelto por el danés Johannes Brönsted (ver figura 16.3) y por el inglés Thomas Lowry, quienes de manera independiente propusieron en 1923 una nueva teoría.

En esta teoría, conocida como de Brönsted-Lowry, el ácido se define igual que en la teoría de Arrhenius, como un donador de iones H^+, pero las bases se definen como sustancias capaces de aceptar iones H^+, lo que permite incluir a muchas sustancias básicas que no cumplen con la definición de Arrhenius.

> Brönsted-Lowry:
> Un ácido es una sustancia capaz de ceder iones H^+, una base es una sustancia capaz de aceptar iones H^+.

Por ejemplo el amoniaco, NH_3, es una base de Brönsted-Lowry que al reaccionar con agua acepta un protón, produciéndose un ion amonio, NH_4^+, y un hidróxido, OH^-:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

De esta misma reacción podemos concluir además que el agua actúa como un donador de iones H^+ (protones), es decir, como un ácido de Brönsted-Lowry.

Podemos mirar también la reacción inversa, según la cual el NH_4^+ dona un protón al OH^- para dar NH_3 y H_2O, por lo cual, según esta reacción, el NH_4^+ actúa como ácido y el OH^- como base. Por ello es que en este tipo de reacciones, se define al NH_3 con el NH_4^+, como un *par conjugado ácido-base*, al igual que el H_2O con el ion OH^- como otro par conjugado ácido-base. Se dice que el NH_3 es la *base conjugada* del ácido $NH_4{}^+$, o que el $NH_4{}^+$ es el *ácido conjugado* de la base NH_3.

Veamos otro ejemplo. El ácido acético reacciona con el agua de la siguiente manera:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

El CH_3COOH cede un protón al agua, por tanto es un ácido, y en este caso, el agua, que acepta el protón, actúa como una base. La base conjugada del ácido acético es el ión acetato y el ácido conjugado del agua es el ion hidronio (H_3O^+), pues éste es un donador de protones hacia el ion acetato en la reacción inversa.

Con estos dos ejemplos es claro que el agua puede actuar como ácido o como base, depende de con quién se enfrente.

Naturaleza del agua y definición de pH

El agua es el disolvente por excelencia. Esto se debe en parte a que el agua puede actuar como un aceptor o como un donador de protones. Cuando el agua se enfrenta con una sustancia ácida actúa como base. Si se encuentra con una sustancia básica, actuará como un ácido. Esta capacidad dual es la que permite que en el agua se dé un proceso conocido como autoionización.

La autoionización del agua es una reacción de las moléculas de agua con ellas mismas, como se indica:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

Esta reacción se conoce como autoionización porque dos moléculas de agua se separan en iones cuando reaccionan entre sí. El ion hidronio (H_3O^+) representa a un H^+ aso-

ciado con una molécula de agua, que es lo que precisamente se encuentra en la disolución. En la actualidad se sabe que el ion H^+ en una disolución acuosa siempre se encuentra asociado con al menos una molécula de agua, formando iones H_3O^+, pero también puede asociarse con más moléculas de agua y formar iones $H_5O_2{}^+$. Sin embargo, es común escribir el equilibrio anterior simplemente como:

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

Esta reacción está en equilibrio y tiene asociada una constante. La constante de equilibrio para esta reacción puede escribirse como:

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Una forma de conocer la cantidad de iones que se producen por la auto-ionización del agua es a través de medir la conductividad eléctrica. Al realizar mediciones de conductividad eléctrica en muestras de agua químicamente pura, se conoce que la cantidad de iones presentes en ella es muy pequeña, es decir que esta reacción de auto-ionización es muy poco cuantitativa. Como la fracción de moléculas de agua que producen iones H^+ y OH^- es muy pequeña, significa que casi toda el agua presente permanece como moléculas de agua. Eso permite suponer que la concentración de agua no cambia. En la ecuación del equilibrio químico suponemos que $[H_2O]$ es una constante. Si multiplicamos ambos lados de la ecuación por $[H_2O]$, obtenemos una nueva constante,

$$K_{eq}[H_2O] = [H^+][OH^-] = K_w = 1\times10^{-14}\ (\text{mol/L})^2.$$

Al producto $K_{eq}[H_2O]$ podemos llamarlo K_w. Su valor a 25°C se determina experimentalmente, y es igual a 1×10^{-14} (mol/L)^2.

Como por cada ion H^+ que se produce se forma necesariamente un ion OH^-, la concentración de iones H^+ en agua pura debe ser idéntica a la concentración de iones OH^-.

$$[H^+] = [OH^-]$$

Con la constante de equilibrio se sabe cuánto vale el producto de la concentración de H^+ y OH^-,

$$[H^+][OH^-] = 1\times10^{-14}\ (\text{mol/L})^2$$

Estas dos ecuaciones nos permiten calcular la concentración de cada ion en el agua,

$$[H^+][H^+]= 1\times10^{-14}\ (\text{mol/L})^2$$

$$[H^+]^2 = 1\times10^{-14}\ (\text{mol/L})^2$$

$$[H+] = 1\times10^{-7}\ (\text{mol/L}) = [OH^-].$$

Esta concentración de iones es para el agua pura y neutra. Si la concentración de iones H^+ es mayor que la concentración de iones OH^-, se dice que se tiene una *disolución ácida*. Si, por el contrario la concentración de OH^- es mayor que la de H^-, se dice que se tiene una *disolución básica o alcalina.*

La constante de equilibrio asociada con la auto-ionización del agua nos permite calcular la concentración de iones H^+ y OH^- en la disolución. En una disolución ácida habrá mayor concentración de H^+ que de OH^-. En una disolución básica, la concentración de iones OH^- será mayor que la de H^+. En el agua pura existe exactamente la misma concentración de ambos iones.

Como el valor de K_w es constante, es posible conocer la concentración de OH^- para una concentración dada de H^+ y viceversa. Si, por ejemplo, la concentración de OH^- es igual a 1×10^{-5} mol/L,

$$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}\ (\text{mol/L})^2$$

$$[H^+][1 \times 10^{-5}\text{mol/L}] = 1 \times 10^{-14}\ (\text{mol/L})^2$$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}(\text{mol/L}^2)}{1 \times 10^{-5}(\text{mol/L})} = 1 \times 10^{-9}(\text{mol/L})$$

Como los valores de las concentraciones de H^+ suelen ser cantidades muy pequeñas y poco cómodas de manejar, se utiliza una medida más práctica, basada en la definición que diera el danés Soren P.L. Sorensen en 1909:

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

> El pH de una disolución es el menos logaritmo de la concentración de iones H^+.

En el ejemplo anterior, en el que la concentración de H^+ es igual a 1×10^{-9} mol/L, se puede calcular el pH

$$\text{pH} = -\log(10^{-9})$$

$$\text{pH} = -(-9)$$

$$\text{pH} = 9$$

El valor del pH está relacionado con la concentración de iones H^+ que hay en una disolución, con la ventaja de se ser más fácil de manejar que la concentración de H^+.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
El pH

a) *¿Cuál es el* pH *de una disolución cuya concentración de iones H^+ es 0.025M?*
b) *¿Cuál es la concentración de H^+ en una disolución de* pH*= 5.3?*

a) Se sabe que pH $= -\log [H^+]$. Sustituimos el valor de la concentración que tenemos como dato del problema.

$$\text{pH} = -\log [0.025]$$

Escribimos el valor de la concentración en notación científica

$$\text{pH} = -\log [2.5 \times 10^{-2}]$$

$$\text{pH} = 1.6$$

b) En este problema se conoce el valor del pH, con el cual se puede calcular la concentración de iones H^+.

$$\text{pH} = 5.3 = -\log[H^+]$$

$$-5.3 = \log [H^+]$$

$$10^{-5.3} = [H^+]$$

$$0.00000501 = 5.01 \times 10^{-6} = [H^+]$$

De manera análoga a la definición de pH, existe una definición de pOH. El pOH se define como el menos logaritmo de la concentración de iones OH^-

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

Este valor se puede relacionar con el pH mediante la K_w,

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$[OH^-] = \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log\left[\frac{Kw}{[H^+]}\right]$$

Con las leyes de los logaritmos se obtiene que,

$$pOH = -\log[OH^-] = -(\log K_w - \log[H^+]) = -\log K_w + \log[H^+]$$

$$pOH = -\log K_w - pH$$

Si definimos a pK_w como el menos logaritmo de K_w

$$pOH = pK_w - pH$$

Podemos conocer el valor de pK_w a través de K_w,

$$pK_w = -\log K_w = -\log[1 \times 10^{-14}] = 14$$

Con este valor llegamos a que:

$$pOH + pH = 14$$

En una disolución neutra la cantidad de iones H^+ es igual a la cantidad de iones OH^-, y ambas son iguales a $1x10^{-7}$ mol/L. Con estas concentraciones,

$$pH = pOH = 7$$

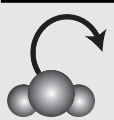
Con esto y el análisis de la penúltima ecuación escrita se puede establecer una escala de acidez, o *escala de* pH. Las disoluciones ácidas tienen más iones H^+, por lo que su pH es menor que 7. En las disoluciones básicas la cantidad de OH^- es mayor, con lo que su pH será mayor que 7. La escala de pH se encuentra en la figura 16.4.

0___1___2___3___4___5___6___7___8___9___10__11__12__13__14____pH
Disoluciones ácidas ← ↑ → Disoluciones básicas
Disolución neutra

Figura 16.4
Escala de pH.

Los valores comunes de pH para soluciones acuosas se encuentran dentro del intervalo entre 0 y 14, aunque es posible tener disoluciones con valores de pH un poco por debajo de 0 ó un poco por encima de 14.

Un pH = 0, implica que $-\log[H^+] = 0$, es decir que $[H^+] = 1M$, un valor de $pH = -1$ significa que $[H^+] = 10M$.



TE TOCA A TI:
pH y concentraciones

a) ¿Cuál es el valor de pH de una disolución que contiene una $[H^+] = 0.0016M$
b) ¿Cuál es la concentración de iones OH^- en esa misma disolución?
c) ¿Cuál es la molaridad del H^+ en una disolución de pH = 2.3?
d) ¿Cuál es la molaridad del OH^- en una disolución de pH = 9.4?
e) ¿Cuál es el valor de pOH en la disolución del inciso c ?

Medición del pH

Existen diversas formas de conocer experimentalmente el valor del pH de una disolución. Una de las más rápidas, económicas y sencillas, es mediante un *indicador colorido*. En el capítulo 5 hay una sección DESCÚBRELO TÚ dedicada a los indicadores ácido-base, en la que se utiliza un "indicador universal" para detectar los distintos valores de pH en diversas sustancias de uso doméstico.

Un indicador ácido-base es una sustancia colorida que en un valor de pH determinado, cambia súbitamente de color. Esta sustancia también es un ácido o una base, y lo que sucede es que en su forma ácida tiene una estructura electrónica que le da un color característico; al perder un protón (por la presencia de una base en el medio) la base conjugada del indicador, puede adoptar otra estructura electrónica, con un color totalmente distinto, como se indica en la figura 16.5.

Existen muchas sustancias empleadas como indicadores ácido base, y cada una de ellas tiene un valor particular de pH en el que cambia de color o "vira". Lo que conoces como indicador universal, el mismo del que están impregnadas las tiras de papel pH, es una mezcla de sustancias indicadoras que cambian de color a distintos valores de pH.

Este tipo de mediciones, aunque sencillas y rápidas, tienen el inconveniente de tener baja precisión, normalmente del orden de una unidad de pH.

Para realizar mediciones precisas del pH, se utiliza normalmente un aparato conocido como pH-*metro*. Un pH-metro consta de dos electrodos conectados a un milivoltímetro. Uno de los electrodos, el de referencia, tiene un valor de potencial constante, mientras que en el otro, el voltaje cambia en proporción directa a la concentración de iones H_3O^+. En la figura 16.6 se muestra un pH-metro.

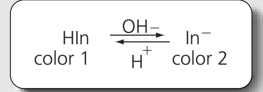


Figura 16.5
Esquema del funcionamiento de un indicador ácido- base.



Figura 16.6
Aparato para medir el pH con precisión, conocido como pH-metro.

DESCÚBRELO TÚ:
La fuerza de los ácidos

Ordena una serie de disoluciones de distintos ácidos a la misma concentración, según su valor de pH

Material
- Ácido clorhídrico concentrado
- Ácido nítrico concentrado
- Ácido acético concentrado
- Ácido cloro-acético concentrado
- Cloruro de amonio sólido
- Matraces aforados (25, 50 o 100mL)
- Agua destilada
- pH-metro o indicador universal

Procedimiento
Escribe, para cada uno de estos cinco ácidos, la reacción que se lleva a cabo al disolverlos en agua.

Calcula la cantidad de gramos o mililitros necesarios para preparar disoluciones 0.01M de los cinco ácidos en la lista de material. El volumen a preparar será el del matraz aforado del que dispongas. Llena la tabla

siguiente con los valores correspondientes, algunos se pueden obtener de tablas o de la etiqueta del reactivo, otros tendrás que calcularlos para este problema particular, y por último, el valor de pH será el que obtengas midiendo ya sea con un pH-metro o con indicador universal.

¿Dirías que algunos de estos ácidos son más fuertes que otros?

Intenta ordenar a estos cinco ácidos del más fuerte al menos fuerte

Ácido	Masa molar	Moles necesarias	Gramos necesarios	Densidad	mL	pH medido

Ácidos y bases fuertes y débiles, K_a y K_b

Como notaste al realizar el experimento descrito en el DESCÚBRELO TÚ anterior, una disolución acuosa de alguna sustancia ácida con una concentración igual a 1×10^{-2} M no necesariamente tiene un valor de pH = 2, como sería de esperarse al aplicar la definición de pH. En algunos casos se obtuvo efectivamente un valor de pH igual a 2, o un valor muy cercano a éste, mientras que en otros, el valor obtenido fue considerablemente mayor. Esto significa que al disolver 0.01 moles de la sustancia ácida en un litro de agua, la cantidad de iones H^+ presentes en la disolución es menor que 0.01 moles.

Esto es fácil de comprender si pensamos que la reacción de disociación de un ácido no siempre es 100% cuantitativa, lo que significa que hay ácidos que no se disocian completamente. En un equilibrio del tipo

$$HB^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$$

considerando que la concentración del agua permanece prácticamente constante durante la reacción, el valor de $[H_2O]$ está incluido en el valor de la K_a y la constante de equilibrio se puede escribir como

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[HB^+]} \qquad \text{o bien} \qquad K_a = \frac{[H^+][B]}{[HB^+]}$$

A esta constante de equilibrio, suele llamársele *constante de acidez.*

De las ecuaciones se observa que la constante de equilibrio K_a, será más grande cuanto mayor sean las concentraciones de H_3O^+ y de B con respecto a la concentración de la sustancia ácida sin disociar, HB^+. El valor de K_a será menor que 1 si HB^+ es una sustancia que se disocia muy poco, ya que su concentración será mayor que el producto de las concentraciones de H^+ y de B. Por el contrario K_a será mayor que 1 si HB^+ se disocia considerablemente; es decir, si la concentración de HB^+ es menor que el producto de las concentraciones de H^+ y B.

$K_a < 1$ si $[HB^+] > [H^+][B]$ HB^+ se disocia poco

$K_a > 1$ si $[HB^+] < [H^+][B]$ HB^+ se disocia mucho

Así como hemos llamado pH al menos logaritmo de $[H^+]$ y pOH al menos logaritmo de $[OH^-]$, al menos logaritmo de K_a, se le llama pK_a

Es importante fijarse que para los ácidos más débiles, que tienen un menor valor de K_a, el valor de su pK_a es más grande, debido a ese signo negativo en la definición de pK_a. Así, el ácido más fuerte es el que tiene menor valor de pK_a.

Si HB^+ es una sustancia que se disocia *por completo* en disolución acuosa,

$$HB^+ \rightarrow H^+ + B$$

la concentración de la sustancia sin disociar, $[HB^+]$, es igual a cero y la expresión para la constante de equilibrio queda indeterminada. En estos casos, y *sólo en estos casos* el pH de la disolución dependerá únicamente de la cantidad de HB^+ disuelta, ya que todo el H^+ se encontrará disociado. A este tipo de ácidos, que se disocian al 100% y para los cuales no puede determinarse en disolución acuosa un valor de K_a, se les llama *ácidos fuertes.* Ejemplos de ácidos fuertes son HNO_3, H_2SO_4, HCl, HBr, HI y otros más.

CAPÍTULO 16

Un **ácido fuerte** se disocia completamente. Como la constante de equilibrio de un ácido fuerte queda indeterminada, el pH de un ácido fuerte depende solamente de la concentración de ácido disuelto.

Cuando un ácido no se disocia al 100%, el pH de sus disoluciones dependerá de la cantidad de moles disueltas y de su capacidad para disociarse, es decir, del valor de su constante de acidez, K_a. A este tipo de ácidos que *no* se disocian al 100% y para los cuales se puede determinar el valor de su K_a, se les llama *ácidos débiles.*

Un **ácido débil** no se disocia completamente. Para los ácidos débiles se determina la constante de equilibrio. El pH de los ácidos débiles depende de la concentración y de la capacidad de disociación, es decir, de K_a, su constante de acidez.

Algo equivalente sucede con las bases. Recordemos que según la teoría de Brönsted-Lowry, una base es una sustancia capaz de aceptar iones H^+, (protones), o como se dice comúnmente, capaz de protonarse. Esta reacción puede ser, según la base de la que se trate, 100% cuantitativa, o sólo llevarse a cabo parcialmente. En el primer caso, se dice que se trata de una *base fuerte* y la reacción que se lleva a cabo es:

$$B + H^+ \longrightarrow BH^+$$

o bien:

$$B + H_2O \longrightarrow HB^+ + OH^-$$

Si la reacción de protonación no es 100% cuantitativa, se dice que se trata de una base *débil* y debe escribirse la reacción como un equilibrio

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{y} \quad pK_b = -\log K_b$$

De nuevo, como la concentración del agua prácticamente no varía durante la reacción, se le considera parte de la constante K_b.

Puede verse en esta expresión que cuanto mayor sea la fuerza de una base, es decir, su capacidad de protonarse para formar HB^+, mayor será el valor de su constante de basicidad K_b. Entre mayor sea el valor de K_b, o la fuerza de esta base, menor será el denominador de esta expresión, lo que significa que menor será la cantidad de partículas B sin protonar.

De nueva cuenta, aparece aquí el concepto de *base fuerte*. Una base fuerte es aquélla que se protona por completo en el equilibrio, es decir la que no tiene un valor definido de K_b ya que la concentración de B se vuelve cero. Algunas de las bases fuertes son NaOH, KOH y $Ba(OH)_2$, por ejemplo.

Posiblemente sabrás que, para un par conjugado ácido base, HB^+/B, los valores de K_a y K_b tienen cierta relación. Esta relación quedará clara si realizamos el producto K_aK_b

$$K_aK_b = \frac{[H^+][B]}{[HB^+]} \times \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = [H^+][OH^-] = Kw$$

o bien:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Entre mayor sea el valor de K_a de un ácido, menor será el valor de la K_b de su base conjugada. Entre mayor sea el valor de la K_b de una base, menor será el valor de la K_a de su ácido conjugado. Dicho de otro modo: entre más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada, o bien, entre más fuerte sea una base, más débil será su ácido conjugado. Las bases conjugadas de los ácidos fuertes son infinitamente débiles; no tienen fuerza básica mensurable. De manera análoga, los ácidos conjugados de las bases fuertes, son infinitamente débiles.

Debido a esta sencilla relación algebraica entre la K_a y la K_b, en las tablas comúnmente sólo se encuentra el valor de la K_a, y se entiende que es un valor característico del par conjugado B/HB^+.

En solución acuosa, el H_3O^+ es el ácido más fuerte que puede existir, ya que cualquier ácido más fuerte reacciona totalmente con el H_2O para formar H_3O^+ y su correspondiente base conjugada. Por esta razón, los ácidos fuertes como el HCl, el HNO_3, el $HClO_4$ o el H_2SO_4, parecen tener todos la misma fuerza en disolución acuosa. Para poder diferenciar la fuerza ácida de estos ácidos, es necesario emplear un disolvente más difícil de protonar que el agua, es decir, un disolvente menos básico.

El ácido acético glacial (o al 100%) tiene una ligera basicidad, ya que efectivamente puede protonarse según el siguiente equilibrio:

$$CH_3COOH + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+$$

Sin embargo, para lograr esta protonación se requiere de ácidos muy fuertes, como los que mencionamos arriba. Usando ácido acético como disolvente, se logran ver diferencias apreciables en los valores de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:

$$HNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + NO_3^-$$

$$HCl + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-$$

De mediciones de las constantes para estos equilibrios se ha llegado a conocer que la fuerza relativa de éstos y otros ácidos fuertes obedece el siguiente orden:

$$HNO_3 < H_2SO_4 < HCl < HBr < HI < HClO_4$$

TE TOCA A TI:
Fuerza relativa de los ácidos y las bases

a) Conociendo las constantes de acidez para los siguientes pares conjugados ácido-base, calcula su valor de pK_a.

Ácido acético/acetato	$K_a = 1.78 \times 10^{-5}$
Ácido cianhídrico/cianuro	$K_a = 5 \times 10^{-10}$
Ácido fluorhídrico/fluoruro	$K_a = 6.3 \times 10^{-4}$

b) ¿Cuál de estas bases es la más fuerte?

c) Conociendo los valores de pK_a para los siguientes pares conjugados ácido-base, calcula el valor de la K_a para el ácido y el de la K_b de su base conjugada.

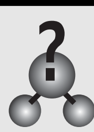
Amonio/amoniaco	pK_a = 9.25
Ácido hipocloroso/hipoclorito	pK_a = 7.25
Ácido fórmico/formiato	pK_a = 3.8

d) ¿Cuál de éstas es la base que más se protona? ¿Cuál de estos ácidos se encuentra desprotonado en mayor proporción?

pH de ácidos y bases débiles

Cuando un ácido HA es débil, la cantidad de protones que libera es mucho menor que la cantidad total de HA que se ha puesto en disolución. El pH dependerá de la concentración inicial de HA y de qué tanto se disocie el ácido en agua, es decir, de su pK_a.

Para calcular el pH de una disolución de un ácido débil, nada mejor que seguir un ejemplo como el que se presenta a continuación.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
pH de una disolución de un ácido débil

1. Calcular el pH de una disolución de 0.1 M de ácido acético, (AcOH) que se disocia en acetato (AcO^-) y H^+, cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[AcO^-][H^+]}{[AcOH]} = 1.78 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

La concentración inicial de ácido acético es C_o. Vamos a calcular la concentración de AcO^- y de H^+ que se tienen cuando una concentración inicial de ácido acético llega al equilibrio, según la reacción de disociación siguiente:

$$AcOH\,(ac) \rightleftharpoons AcO^-(ac) + H^+(ac)$$

Esta ecuación química establece que por cada molécula de ácido acético que desaparece, aparece un ion acetato y un ion H^+. Llamemos Co a la concentración inicial de ácido acético, y xCo (x<1) a la fracción de esta concentración inicial que efectivamente reacciona. La concentración de acetato formado será entonces también igual a xCo, lo mismo que la concentración de H^+. Al llegar el equilibrio la concentración de ácido acético será Co − xCo, mientras que la concentración de acetato será igual a xCo, lo mismo que la del H^+. Esto se resume a continuación:

	AcOH (ac) ⇌	AcO^-(ac) +	H^+(ac)
Inicial	Co	0	0
Desaparece	xCo		
Aparece		xCo	xCo
En el equilibrio	$Co - xCo = Co(1-x)$	xCo	xCo

A continuación se sustituyen estos valores de concentración en el equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio

$$K_a = \frac{[xC_0][xC_0]}{[C_0(1-x)]}$$

La ecuación se simplifica y acomoda de tal forma que obtenemos una ecuación de segundo grado en la variable x, que representa el grado de disociación de este ácido débil:

$$K_a(1 - x) = x^2Co$$

$$x^2Co + K_ax - K_a = 0$$

Aplicando la formula general para una ecuación de segundo grado, obtenemos:

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_0}}{2C_0}$$

Ahora calculamos el valor de la x para una disolución de ácido acético con $Co = 0.1\text{M}$

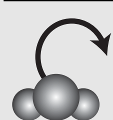
$$x = \frac{-1.78 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(-1.78 \times 10^{-5})^2 + 4(-1.78 \times 10^{-5})(10^{-1})}}{2 \times 10^{-1}} = 1.34 \times 10^{-2} = 0.0134$$

Esto quiere decir que solamente el 1.34% del ácido acético se disociará para formar acetato y H^+. La concentración de H^+ en el equilibrio será igual a xCo, o bien:

$$[H^+] = (1.34 \times 10^{-2})\ (10^{-1}) = 1.34 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

El pH de la disolución será

$$\text{pH} = -\log\ [H^+] = -\log\ (1.34 \times 10^{-3}) = 2.87$$



TE TOCA A TI:

pH de una disolución de un ácido débil

Siguiendo el procedimiento del ejemplo anterior, calcula el pH de una disolución 1×10^{-3} M de ácido fórmico, H$-$COOH, que tiene un p$K_a = 3.8$

DESCÚBRELO TÚ:

El pH del agua común

¿Para el agua, siempre el pH es igual a 7?

Material

- Agua destilada recién hervida
- Agua destilada con anterioridad
- Solución amortiguadora de pH = 7
- Indicador universal
- 4 vasos de precipitado perfectamente limpios
- Popote o pajilla

Procedimiento

Coloca igual volumen de cada una de las dos muestras de agua en dos vasos de precipitados, y en otro vaso, un volumen igual de disolución amortiguadora de pH = 7.

Añade a los tres vasos el mismo número de gotas de indicador universal.

Compara los colores obtenidos y obtén los valores de pH para cada muestra, utilizando la escala de pH y colores del indicador universal.

¿Cuál de las muestras de agua tiene un valor de pH más parecido al valor que esperabas? ¿A qué puedes atribuir las desviaciones del valor esperado en estas disoluciones?

Coloca ahora otro volumen igual de agua recién hervida en otro vaso de precipitados y añade el mismo número de gotas de indicador.

Coloca esta muestra junto a la otra de agua destilada recién hervida. Con el popote o pajilla, sopla dentro de una de estas muestras por un minuto.

Compara el color de ambas muestras. ¿Qué cambio hubo en la acidez de la muestra en la que soplaste?

¿Cuál puede ser la sustancia proveniente de tu aliento, que provoca el cambio en el pH del agua? Escribe la reacción correspondiente.

Hierve esta muestra de agua por cinco minutos y observa el cambio de color.

¿Para el agua, el pH siempre es igual a 7?

Ácidos polipróticos y anfolitos

Hasta ahora hemos representado a un ácido de Brönsted como HB^+, y a su base conjugada como B. Esto supone que cada molécula de ácido es capaz de ceder un protón. Sin embargo, existen muchas sustancias ácidas capaces de donar dos, tres o más protones. Un ejemplo es el ácido sulfúrico, H_2SO_4, que al disolverse en agua se disocia por completo, dando un protón y su base conjugada, el ion bisulfato:

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

El bisulfato, por su parte, también puede ceder un protón, según el siguiente equilibrio:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

Se dice entonces que el ácido sulfúrico es un ácido *diprótico.* La liberación del primer protón es totalmente cuantitativa, es decir, la primera disociación es como la de un ácido fuerte. En cambio, la disociación del segundo protón no es completa y para ese equilibrio se tiene una $K_a = 5 \times 10^{-2}$.

En la primera reacción, el HSO_4^- es la base conjugada del H_2SO_4, mientras que en la segunda, el HSO_4^- es el ácido conjugado del SO_4^{2-}. A este tipo de especies, como el HSO_4^-, que pueden jugar dos papeles opuestos como en este caso de ácido o de base, se les llama *anfolitos*, (o electrolitos anfóteros).

Veamos ahora el caso del ácido fosfórico, H_3PO_4, que puede perder sucesivamente tres protones según los siguientes equilibrios

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_{a(1)} = 6.3 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a(2)} = 6.3 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_{a(3)} = 5 \times 10^{-13}$$

Aquí, tanto el fosfato diácido $H_2PO_4^-$, como el fosfato ácido. HPO_4^{2-} son anfolitos, ya que pueden ceder un protón o aceptarlo. Es importante notar que en los ácidos polipróticos, la acidez más fuerte siempre es la del primer protón; es decir, en el caso del ácido fosfórico, el H_3PO_4 es un ácido más fuerte que el $H_2PO_4^-$ y este a su vez es un ácido más fuerte que el HPO_4^{2-}. También podemos decir que el PO_4^{3-} es una base más fuerte que el HPO_4^{2-} y éste a su vez es una base más fuerte que el $H_2PO_4^-$.

Un **ácido poliprótico** es aquel que al disociarse libera más de un protón. Una sustancia **anfolita** es la que puede comportarse como ácido y como base.

Reacciones entre ácidos y bases

Se dice, de manera un tanto "cantinflesca", que un ácido es una sustancia capaz de reaccionar con una base, y que una base es una sustancia capaz de reaccionar con un ácido. Esto, a pesar de no ser una buena definición, es un hecho de fundamental importancia en las reacciones químicas.

Cuando un ácido se "enfrenta" con una base reaccionan, pero no todos los ácidos reaccionan igual con todas las bases, porque esto depende de la fuerza del ácido y de la base. Para estudiar este tipo de reacciones se utilizan los valores de las constantes de equilibrio, y el concepto de pares ácido/base conjugados. Supongamos un ácido HA^+, que reacciona con una base B,

$$HA^+ + B \rightleftharpoons HB^+ + A$$

En esta reacción encontramos dos pares conjugados ácido/base, el HA^+/A y el HB^+/B. El ácido HA^+ reacciona con la base conjugada del ácido HB^+. Si el ácido HA^+ es un ácido fuerte, y la base B es una base fuerte, el equilibrio se verá desplazado hacia la derecha de la reacción. Si por el contrario son débiles ambos, la reacción se verá desplazada hacia la izquierda. En este último caso, el HB^+ será un ácido fuerte y la A una base fuerte. Recuerda, en un par ácido/base, si el ácido es fuerte, su base conjugada es débil y viceversa, si el ácido es débil, su base conjugada es fuerte.

En una reacción entre un ácido (1) y una base (2), el equilibrio estará desplazado hacia la derecha, ($K_{eq} > 1$), siempre que el ácido del par conjugado (1) sea más fuerte que el ácido del par conjugado (2).

Par conjugado (1): HA^+/A

Par conjugado (2): HB^+/B

Además de predecir la dirección del equilibrio químico, se puede calcular la constante de equilibrio a partir de las constantes de acidez. Para el equilibrio que tenemos, la constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{[HB^+][A]}{[HA^+][B]}$$

El valor numérico de esta constante de equilibrio es fácil de obtener. Para eso, multiplicamos por $[H^+]$ tanto el numerador como el denominador de esta expresión,

$$K_{eq} = \frac{[HB^+][A]}{[HA^+][B]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

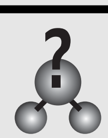
Ordenamos la ecuación de la siguiente forma,

$$K_{eq} = \frac{[A][H^+]}{[HA^+]} \times \frac{[HB^+]}{[B][H^+]}$$

En esta expresión se pueden identificar las constantes de acidez de cada uno de los pares conjugados ácido base involucrados en la reacción. Si llamamos $K_a(1)$ a la constante de acidez del par HA^+/A y $K_a(2)$ a la constante de acidez del par HB^+/B, tendremos:

$$K_{eq} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}$$

cuyo valor numérico se puede conocer. Con el valor de la constante de equilibrio se determina hacia donde se dirige el equilibrio.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Constantes de equilibrio en reacciones ácido-base

Calcula el valor numérico de la constante de equilibrio para la siguiente reacción entre el ácido acético y el amoniaco.

Primero escribimos la ecuación química,

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

y su correspondiente expresión para la constante de equilibrio,

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]}$$

Multiplicamos por $[H^+]$ tanto el numerador como el denominador de esta expresión,

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

ordenamos los términos:

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]}$$

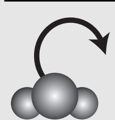
En esta expresión se pueden identificar las constantes de acidez de cada uno de los pares conjugados ácido-base involucrados en la reacción. Si llamamos $K_a(1)$ a la constante de acidez del par ácido acético/acetato y $K_a(2)$ a la constante de acidez del par amonio/amoniaco, tendremos:

$$K_{eq} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}$$

cuyo valor numérico es:

$$K_{eq} = \frac{1.78 \times 10^{-5}}{5.62 \times 10^{-10}} = 3.167 \times 10^4$$

Este valor nos indica que la reacción entre el ácido acético y el amoniaco es bastante cuantitativa, ya que el producto de las concentraciones de los productos es más de treinta mil veces mayor que el producto de las concentraciones de los reactivos. El equilibrio está desplazado hacia la derecha de la ecuación.



TE TOCA A TI:
Constantes de equilibrio en reacciones ácido-base

Calcula el valor numérico de las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones, usando los valores de las constantes de acidez y los pK_a dados en un TE TOCA A TI anterior:

$$HF + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + F^-$$

$$HClO + CN^- \rightleftharpoons HCN + ClO^-$$

$$HCOOH + F^- \rightleftharpoons HCOO^- + HF$$

$$NH_4^+ + ClO^- \rightleftharpoons NH_3 + HClO$$

$$HF + HCOO^- \rightleftharpoons F^- + HCOOH$$

$$HCN + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CN^-$$

¿Te gustaría saber, de una forma rápida y sencilla, cuándo el equilibrio entre un ácido y una base se encuentra desplazado a la izquierda y cuándo hacia la derecha? Existe un método muy simple que podemos probar con los pares ácido-base del TE TOCA A TI anterior.

Para empezar, coloquemos sobre un eje horizontal a los distintos pares conjugados ácido-base, en orden creciente de su valor de pK_a. Coloca la forma ácida por arriba del eje y la forma básica debajo, como se indica en la figura 16.7.

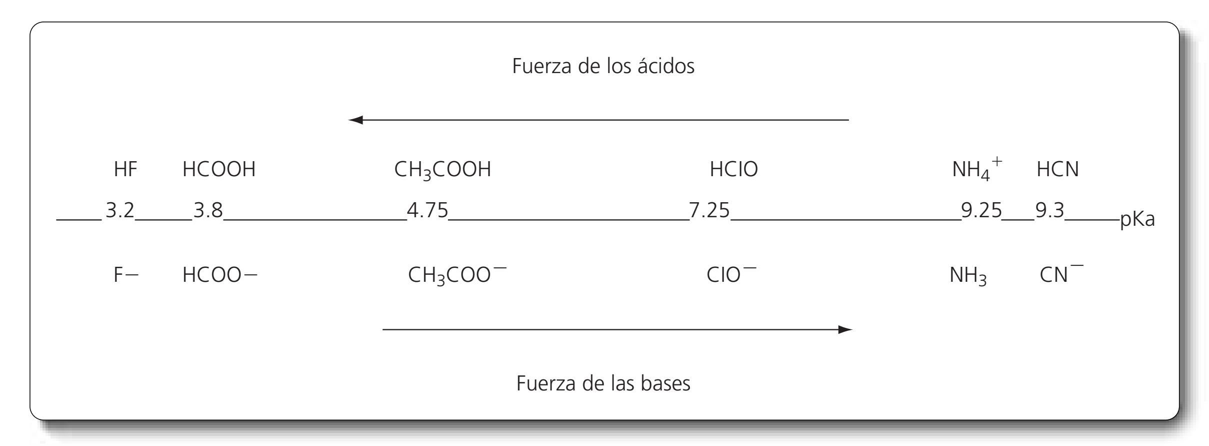


Figura 16.7
Escala de acidez de distintos pares ácido-base conjugados.

Consideremos dos pares conjugados ácido-base vecinos en esta escala, por ejemplo el ácido acético/acetato (CH_3COOH)/CH_3COO^-) y el ácido hipocloroso/hipoclorito ($HClO$)/ClO^-). La pregunta que deseamos contestar es, cuando reaccionan el ácido acético y el hipoclorito,

$$HClO + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + ClO^-$$

¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?

Podemos hacer el cálculo correspondiente y conocer el valor de la constante de equilibrio, como hiciste en el TE TOCA A TI anterior. El valor es de 3.16×10^{-3}, lo que significa que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda.

Analicemos ahora, con ayuda de la escala de pK_a, la fuerza relativa de los ácidos y bases considerados. El par ácido acético/acetato tiene un menor valor de pK_a que el par ácido hipocloroso/hipoclorito. Esto quiere decir por un lado, que el ácido acético es un ácido más fuerte que el ácido hipocloroso, y por el otro, que el hipoclorito es una base más fuerte que el acetato. La reacción se dará naturalmente entre el ácido más fuerte y la base más fuerte, o sea el ácido acético y el hipoclorito. El valor obtenido de la constante de equilibrio nos confirma esta idea.

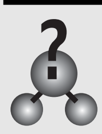
Recuerda que en una reacción entre un ácido (1) y una base (2), el equilibrio estará desplazado hacia la derecha, ($K_{eq} > 1$), siempre que el ácido del par conjugado (1) sea más fuerte que el ácido del par conjugado (2).

El uso de estas escalas de pK_a también es útil para facilitar el cálculo de las constantes de equilibrio entre ácidos y bases. La constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}$$

Por las leyes de los logaritmos y con la definición de pK_a

$$\log K_{eq} = \log K_a(1) - \log K_a(2) = pK_a(2) - pK_a(1)$$
$$K_{eq} = 10^{\,pKa(2) - pKa(1)}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Constantes de equilibrio

Calcula el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido acético y el cianuro.

Se desea conocer el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido acético y el cianuro.

$$CH_3COOH + CN^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCN$$

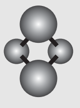
Se acomodan los valores de pK_a

CH_3COOH	HCN	
4.75	9.3	pKa
CH_3COO-	$CN-$	

Con ayuda del diagrama podemos fácilmente ver que el ácido acético es un ácido más fuerte que el ácido cianhídrico, y que el cianuro es una base más fuerte que el acetato, por lo que el equilibrio se encontrará desplazado hacia la derecha

$$K_{eq} = 10^{\,pKa(2)-pKa(1)}$$

$$K_{eq} = 10^{\,9.3-4.75} = 10^{4.55} = 3.55 \text{ x } 10^4$$

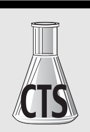


EN EQUIPO:
Constantes de equilibrio

Formen equipos de tres personas para resolver el siguiente problema.

Sin hacer cálculos de la constante de equilibrio, utilicen la escala de la figura 16.7 y determinen los equilibrios ácido base que tendrán una constante de equilibrio mayor que uno, es decir, que estarán desplazados hacia la derecha. Después determinen los equilibrios ácido-base que tendrán una constante de equilibrio menor que uno. Escriban una forma general de utilizar escalas como ésta para predecir la dirección del equilibrio químico.

Una vez realizado lo anterior, calculen el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido fluorhídrico (HF) y el cianuro. Ahora calculen el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido cianhídrico (HCN) y el ión fluoruro (F^-). Comparen los valores y discútanlos en equipo. Confirmen con sus resultados su "receta" para predecir la dirección del equilibrio químico.



CTS Salud:
Los ácidos de la vida

Para que la vida se lleve a cabo es necesario que se presente un equilibrio entre acidez y basicidad, porque las moléculas de las cuales depende la vida (carbohidratos, lípidos, y aminoácidos, proteínas y enzimas, por ejemplo) solamente funcionan adecuadamente en un intervalo muy reducido de pH.

Las proteínas, por ejemplo, están constituidas por un esqueleto de aminoácidos reunidos. Conviene, por tanto, describir el comportamiento ácido-base de los aminoácidos para entender posteriormente el de las proteínas. Comenzaremos con el aminoácido más sencillo, la glicina, el cual existe en disolución como una partícula con una carga positiva y una negativa situadas en diferentes regiones de la molécula, llamada *ion bipolar* o *switterion* (ver figura 16.8).

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^-$$

Figura 16.8 En disolución la glicina existe como este ion bipolar, o switterion.

Este switterión se comporta como base cuando se le agrega ácido clorhídrico (ver figura 16.9) y como ácido cuando se hace reaccionar con hidróxido de

sodio (ver figura 16.10). Por ello es que presenta tres diferentes estructuras en función del pH de la disolución (ver figura 16.11).

Los aminoácidos tienen entonces un complicado equilibrio ácido-base, en el cual el zwitterión tiene un cierto intervalo central de pH de existencia.

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + HCl \longrightarrow H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + Cl^-$$

Figura 16.9
Adición de ácido clorhídrico a la glicina. La porción negativa de la molécula recibe al protón proveniente del ácido.

16.13 se muestra la curva de titulación de una enzima, la ribonucleasa, en donde pueden identificarse hasta casi 30 diferentes valores de pK_a.

Cada uno de estos protones puede asignarse como perteneciente a un grupo ácido, —COOH, a un grupo amino, $—NH_3^+$, a un nitrógeno imidazólico o guanidílico, etcétera, en función del valor de pK_a mostrado. Estos datos revelan pues mucho acerca de la estructura de la proteína. Lo malo es que en ocasiones algunos de los protones se encuentran en la región interna de la molécula, protegidos por otros grupos, y no son accesibles para la reacción ácido-base.

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + NaOH \longrightarrow H_2\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + Na^+ + H_2O$$

Figura 16.10
Adición de hidróxido de sodio a la glicina. Ahora la porción positiva de la molécula se convierte en un donador de protones.

$$\underset{\text{catión}}{H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH} \overset{pKa=2.34}{\longleftrightarrow} \underset{\underset{pH\,=\,5.97}{\text{zwitterión}}}{H_3\overset{+}{N}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-} \overset{pKa'=9.60}{\longleftrightarrow} \underset{\text{anión}}{H_2N-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-}$$

Figura16.11
La disociación de la glicina puede representarse como tres formas en equilibrio.

$$HOOC-CH(\overset{+}{N}H_3)-CH_2-COOH \longleftrightarrow {}^-OOC-CH(\overset{+}{N}H_3)-CH_2-COOH \longleftrightarrow {}^-OOC-CH(\overset{+}{N}H_3)-CH_2-COO^- \longleftrightarrow {}^-OOC-CH(NH_2)-CH_2-COO^-$$

Figura 16.12
La situación se vuelve un poco más complicada en el caso de los aminoácidos que poseen dos protones ionizables. Aquí vemos el equilibrio que se establece entre las cuatro formas presentes en el caso del ácido aspártico.

Cuando el aminoácido posee dos grupos ácidos, —COOH, como es el caso del ácido aspártico, aparece una cuarta especie más en los equilibrios ácido-base (ver figura 16.12).

Pasemos ahora al análisis de la disociación de una proteína. Una proteína, compuesta por un buen número de aminoácidos unidos a través de enlaces peptídicos, puede poseer un numeroso grupo de protones ionizables, cada uno con su pK_a característico. En la figura

El pH de los fluidos biológicos se encuentra generalmente controlado por la presencia de soluciones amortiguadoras. Una disolución amortiguadora es una disolución cuyo pH se conserva esencialmente constante, a pesar de la adición de una cantidad pequeña de ácido o de base. Aunque vamos a entrar a este tema al concluir este pequeño ensayo, conviene introducirlo desde este momento, dada la importancia de los amortiguadores en sistemas químicos y biológicos.

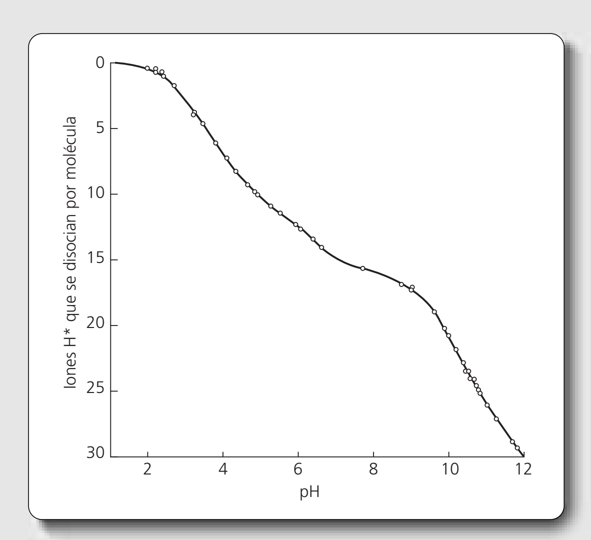


Figura 16.13
Curva de titulación de la ribonucleasa. Se observa que en un pH entre 1 y 5 se disocian 11 protones; entre un pH de 5 a 8 se disocian otros cinco protones; finalmente, entre un pH de 8 a 12 se disocian otros 17 protones.

El pH de los líquidos corporales humanos varía sustancialmente dependiendo de su localización. Por ejemplo, el pH del plasma sanguíneo es aproximadamente de 7.4, en tanto que el del jugo gástrico es aproximadamente de 1. En la tabla 16.1 se presenta el pH de varios de estos líquidos.

Tabla16.1
Valores de pH de varios fluidos corporales humanos.

Fluido	pH
Suero sanguíneo	7.35–7.45
Líquido cerebroespinal	7.35–7.45
Humos acuoso ocular	7.4
Saliva	6.35–6.85
Jugo gástrico puro	0.9
Jugo pancreático	7.5–8.0
Orina	4.8–7.5
Heces	7.0–7.5
Lágrimas	7.4
Leche	6.6–6.9

Los amortiguadores deben mantener casi fijo el pH en esos valores dados en la tabla, para que se dé el funcionamiento adecuado de las enzimas, el balance de la presión osmótica y otras importantes cuestiones cruciales para la vida.

El principal sistema amortiguador en la sangre de los mamíferos es el constituido por el ácido carbónico, que equilibra sus dos aniones, el carbonato CO_3^{2-} y el bicarbonato HCO_3^-, así como el CO_2 gaseoso y en disolución acuosa, a través de las siguientes reacciones:

$$CO_2\ (g) \Leftrightarrow CO_2\ (aq) \qquad A$$

$$CO_2\ (aq) + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3\ (aq) \qquad B$$

$$H_2CO_3\ (aq) \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad C$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \qquad D$$

El pH de la sangre humana puede elevarse al eliminar el dióxido de carbono disuelto de la sangre mediante hiperventilación (respiración rápida). Como producto de la respiración rápida se incrementa la concentración de oxígeno disuelto en la sangre, el cual desplaza al CO_2 disuelto. Al reducirse la concentración de CO_2 (aq) en la reacción B, se reduce también la concentración de H_2CO_3 (aq) y al reducirse ésta en la reacción C se da la eliminación de H^+ tanto en esa reacción como en la D, con lo cual el pH se incrementa, produciendo una sensación de aturdimiento momentáneo. Por ello se recomienda, a una persona que se ha hiperventilado, que respire un rato dentro de una bolsa de papel.

Dado que el aire exhalado tiene alrededor de 4% de dióxido de carbono, esta acción incrementa el nivel del CO_2 disuelto en la sangre, con lo que se reponen los protones ácidos y la sangre pierde su alcalosis, y la persona pierde el mareo. El cuerpo tiene otros mecanismos para reponer el valor del pH más apropiado, como por ejemplo la excreción del ion bicarbonato a través de la orina.

En el interior de los eritrocitos (los glóbulos rojos) además de existir estos amortiguadores, también se presentan las hemoglobinas, que son proteínas que se encuentran en diferentes formas de disociación, en función del pH. La reacción de liberación de un protón por parte de la hemoglobina se representa como en la figura 16.14, la cual ocurre a un *pK* superior al pH de la sangre.

$$HHb \Leftrightarrow H^+ + Hb^- \qquad pKa = 8.2$$

Figura 16.14
Equilibrio ácido-base de la hemoglobina.

La oxihemoglobina, es decir, la hemoglobina que ha agregado una molécula de oxígeno en los pulmones

para llevarla a los tejidos, tiene un pK_a ligeramente superior, como puede verse en la figura 16.15.

La oxihemoglobina es un ácido más fuerte que la hemoglobina. Esto significa que a un pH de 7.25, alrededor de 65% de la $HHbO_2$ se halla en forma disociada, en tanto que sólo 10% de la HHb se halla disociada. Lo anterior tiene que ver con la presencia de CO_2 disuelto en la sangre, cuya concentración induce la liberación del oxígeno de la oxihemoglobina. Todas estas reacciones maravillosas ocurren de manera natural en la sangre de los mamíferos, manteniendo su pH alrededor de 7.4. Vayamos ahora a la teoría de las disoluciones amortiguadoras.

$$HHbO_2 \Leftrightarrow H^+ + HbO_2^- \qquad pKa = 6.95$$

Figura 16.15
Equilibrio ácido-base de la oxihemoglobina.

Disoluciones amortiguadoras

En el CTS anterior hemos visto que el control de la acidez resulta ser fundamental en los procesos biológicos. En muchos procesos químicos es conveniente mantener el pH constante, para mantener la vida. Esto no siempre es sencillo pues el mismo proceso químico puede producir o consumir iones H^+, lo que hace difícil que el pH no varíe. En la naturaleza existen múltiples ejemplos de esta situación, ya que las reacciones químicas necesarias para la vida sólo se llevan a cabo de manera óptima dentro de un intervalo de pH bastante restringido. Por ejemplo, en nuestra sangre el pH debe de ser 7.4, y una variación de tan sólo una décima de unidad, podría tener consecuencias fatales. ¿Cómo es posible mantener naturalmente esta constancia en el pH? Descúbrelo tú mismo con el siguiente experimento.



DESCÚBRELO TÚ: **Disoluciones amortiguadoras**

¿Qué es una disolución amortiguadora?

Material

- Bureta
- 3 Matraces Erlenmeyer de 125 mL
- Vaso de pp de 250 mL
- Agua destilada
- Indicador universal.
- HCl 0.50 M
- $NaHCO_3$ 0.10 M
- NaOH 0.50 M
- Popote o pajilla

Procedimiento

Parte 1

Llena una bureta limpia hasta arriba de la marca de cero con HCl 0.50 M. Abre por un momento la llave y deja que la disolución caiga en un vaso de precipitados hasta que no quede aire en la punta de la bureta y la superficie líquida se encuentre en la marca de 0mL o debajo de ella; anota este valor.

Coloca 40 mL de agua destilada en uno de los matraces Erlenmeyer. Agrega 10 gotas de indicador universal. Compara el color del contenido del matraz con la escala del indicador. Anota el valor de pH.

Coloca el matraz bajo la bureta. Abre lentamente la llave y agrega cinco gotas de ácido al del matraz y agítalo. Anota el pH de esta disolución. Conserva este matraz como estándar de color para compararlo con la siguiente disolución.

Parte 2

Agrega 40 mL de una disolución 0.10 M de $NaHCO_3$ a un matraz Erlenmeyer de 125 mL limpio. Utiliza un popote o pajilla para soplar con tu aliento (que contiene dióxido de carbono, el ácido conjugado del bicarbonato).

Agrega 5 gotas de indicador universal. Agita el matraz. Anota el color de la disolución y su pH.

Anota el volumen inicial de la bureta.

Agrega cinco gotas de HCl 0.50 M hasta que el color y el pH sean idénticos a los del matraz de estándar de color obtenido en la parte 1. Anota el volumen final de la bureta.

Determina el volumen de HCl agregado y anota este valor.

Vacía la disolución de HCl de la bureta. Enjuágala haciendo pasar a través de ella agua destilada y dejando que se vacíe en un vaso de precipitados. Repite el enjuague dos veces.

Parte 3

Llena la bureta limpia hasta arriba de la marca de cero con NaOH 0.50 M. Elimina el aire de la punta de la bureta de manera similar a como hiciste al inicio de la parte 1. Anota el volumen inicial.

Coloca 40 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Agrega 10 gotas de indicador universal. Anota el valor del pH.

Coloca el matraz bajo la bureta. Abre lentamente la llave y agrega cinco gotas de base del matraz y agítalo. Anota el pH de esta disolución básica y conserva el matraz como estándar para compararlo con la siguiente disolución.

Parte 4

Agrega 40 mL de una disolución 0.10M de $NaHCO_3$ a un matraz Erlenmeyer de 125 mL limpio. Utiliza un popote o pajilla para soplar con tu aliento (que contiene dióxido de carbono, el ácido conjugado del bicarbonato).

Agrega 5 gotas de indicador universal y agita el matraz. Anota el color de la disolución y su pH.

Anota el volumen inicial de la bureta.

Agrega cinco gotas de NaOH 0.50 M de la bureta al matraz y agita. Anota el color y el pH.

Continúa agregando disolución de NaOH hasta que el color y el pH sean idénticos a los del matraz de estándar de color obtenido previamente con el agua y la base. Anota el volumen final de la bureta.

Determina el volumen de disolución de NaOH agregado. Anota este valor.

Vacía la disolución de NaOH de la bureta. Enjuágala haciendo pasar a través de ella agua destilada y dejando que se vacíe en un vaso de precipitados. Repite el enjuague dos veces.

Partes 1 y 2

pH original	pH después de las 5 gotas de ácido	Volumen inicial de ácido en la bureta	Volumen final de ácido en la bureta	Volumen total de ácido agregado

Partes 3 y 4

pH original	pH después de las 5 gotas de base	Volumen inicial de base en la bureta	Volumen final de base en la bureta	Volumen total de base agregado

¿Cómo es el cambio en el pH al agregar ácido o base a las disoluciones de CO_2/HCO_3^-, comparado con el cambio de pH en el agua pura? ¿Qué es una disolución amortiguadora?

Del experimento anterior se concluye que una disolución amortiguadora es aquélla que tiene la capacidad de resistir, o *amortiguar* los cambios en el pH debidos a la adición de pequeñas cantidades de ácido o de base. Esta resistencia se logra gracias a la presencia de una base que reacciona con los protones que se añadan, y de un ácido que reacciona con los OH^- .

Una disolución amortiguadora está compuesta por un ácido y una base. Con esto se evitan cambios bruscos en los valores del pH de las disoluciones.

La concentración de H^+ para una disolución que contiene un ácido débil y su base conjugada, puede obtenerse a partir de la expresión para la constante de acidez

$$[H^+] = \frac{K_a[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

Se calcula el logaritmo en ambas partes de la igualdad y se aplican algunas de las propiedades de los logaritmos:

$$\log[H^+] = \log K_a + \log\frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

Si ahora multiplicamos por (-1) a ambos lados de la igualdad, y aplicamos otra de las leyes de los logaritmos,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

obtenemos una expresión que nos permite calcular el pH de las disoluciones amortiguadoras. Cuando la concentración del ácido y la base son iguales, entonces el pH es igual al pK_a.

Para una disolución amortiguadora $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

pH de una disolución amortiguadora

¿Cuál será el pH *de una disolución que contiene 1 mol de ácido acético y 1 mol de acetato de sodio en un litro de agua? ¿Cuál será el* pH *de una disolución similar, pero que contiene solamente 0.05 moles de ácido acético y 0.05 moles de acetato de sodio?*

Como el ácido acético es un ácido débil, la fracción de la concentración inicial que realmente se disocia es muy pequeña. Lo mismo podemos decir de la fracción de acetato que se protona, ya que es una base débil. Podemos hacer la aproximación de decir que al equilibrio

$$[\text{AcOH}] = 1\text{M} \qquad [\text{AcO}-] = 1\text{M}.$$

Con estos valores y la expresión para la constante de acidez obtenemos la concentración de H^+,

$$K_a = \frac{[H^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = \frac{[H^+][1.0]}{[1.0]} = 1.78 \times 10^{-5}$$

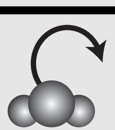
En esta expresión se obtiene que

$$[H^+] = K_a$$

o bien

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4.75$$

Como al preparar esta disolución se puso la misma concentración del ácido que de su base conjugada, ambos valores se simplifican en la expresión de la constante de equilibrio. Por tanto, siempre que se prepare una disolución con *concentraciones iguales* de un ácido débil y su base conjugada, el valor de su pH será igual al del pK_a del par ácido base utilizado, independientemente de la concentración. Por lo mismo, el pH de la disolución que contiene 0.05 moles es el mismo, pH = 4.75.



TE TOCA A TI :

pH de una disolución amortiguadora

¿Cuál será el *pH* de una disolución que contiene 1 mol de ácido acético y 0.05 mol de acetato de sodio en un litro de agua?

Predominio de especies en función del pH

Para una disolución que contiene un par conjugado ácido-base, si el valor del pH es igual al del pK_a es porque la concentración de la forma ácida es igual a la concentración de la forma básica. Calculemos ahora cuál será la relación entre las concentraciones del ácido y la base conjugados cuando el pH es distinto del valor del pK_a. Esto se puede hacer al sustituir el valor del pH en la ecuación correspondiente, y despejar la relación de las concentraciones.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a = \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}Ka}$$

Veamos un ejemplo. Supongamos que tenemos una disolución de ácido acético (AcOH) y acetato de sodio (AcO^-) con un pH = 3.75. Podemos incluir este valor en la expresión para calcular el *pH* a partir de las disoluciones amortiguadoras, y resolverla

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a = \log\frac{[\mathrm{AcO^-}]}{[\mathrm{AcOH}]} \qquad 3.75 = 4.75 + \log\frac{[\mathrm{AcO^-}]}{[\mathrm{AcOH}]}$$

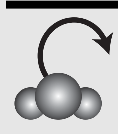
$$-1 = \log\frac{[\mathrm{AcO^-}]}{[\mathrm{AcOH}]} \qquad 10^{-1} = \frac{[\mathrm{AcO^-}]}{[\mathrm{AcOH}]} = 0.1$$

Esta última expresión significa que,

$$[AcO^-] = 0.1[AcOH] \qquad \text{o bien} \qquad 10[AcO^-] = [AcOH]$$

Con estos resultados se observa que la disolución contiene diez veces más la forma ácida que la forma básica del par $AcOH/AcO^-$, o que la forma AcOH, *predomina* sobre la forma AcO^- por un factor de 10. También podemos analizar esto diciendo que la concentración de $[AcO^-]$ es diez veces más pequeña que la de $[AcOH]$, o que hay que multiplicar $[AcO^-]$ por diez, para igualar el valor de $[AcOH]$.

> Si la concentración del ácido es distinta a la concentración de la base en una disolución amortiguadora, entonces se puede determinar una predominancia de especies. La especie que esté en mayor cantidad predomina sobre la otra.



TE TOCA A TI:
Predominio de especies

Calcula la relación entre las concentraciones de AcOH y AcO^-, para disoluciones con los siguientes valores de pH:

a) pH = 2.75
b) pH = 1.75
c) pH = 5.75
d) pH = 6.75
e) pH = 0
f) pH = 14

PROPIEDADES ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA

La teoría de Brönsted Lowry nos permite reconocer cuándo una sustancia tiene propiedades ácidas o básicas, pero no nos da ningún elemento para poder predecir, sin realizar determinaciones experimentales, qué ácidos son más fuertes que otros. Sin embargo, con nuestros conocimientos de las propiedades periódicas de los elementos, en combinación con lo que conocemos acerca de la naturaleza de los enlaces químicos, es posible predecir la fuerza *relativa* de algunos ácidos.

Ácidos binarios

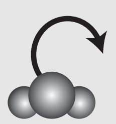
Llamamos sustancias binarias a aquéllas que contienen únicamente dos elementos. En el caso de los ácidos de Brönsted, uno de esos dos elementos es forzosamente el hidrógeno y el otro un no metal, en muchos casos, un halógeno. Existen cuatro ácidos halogenhídricos, el fluorhídrico, HF, el clorhídrico, HCl, el bromhídrico, HBr y el yodhídrico, HI. De ellos, el HF es un ácido débil, con pK_a de 3.2, mientras que todos los demás son ácidos fuertes. Con estudios en disolventes no acuosos, se sabe que la fuerza relativa de estos tres ácidos es HCl<HBr<HI.

En la tabla 16.2 se presentan las energías de enlace para las moléculas de HX:

Tabla 16.2
Energías de enlace para las moléculas formadas por un halógeno y el hidrógeno (halogenuros de hidrógeno o ácidos halogenhídricos)

HX	HF	HCl	HBr	HI
E_{enl} (kJmol^{-1})	568.2	431.9	366.1	298.3

En este grupo de sustancias, es claro que existe una excelente correlación entre la fuerza ácida y la energía de enlace, que nos dice que entre más fuerte sea el enlace H—X, menos disociado se encontrará éste en agua.



TE TOCA A TI:
Energía de enlace y la fuerza ácida

1. Explica, ¿qué es lo que se mide con la energía de enlace y por qué se espera una relación directa con la fuerza ácida?

Ácidos ternarios

Llamamos sustancias ternarias a aquéllas que contienen únicamente tres elementos. En el caso de los ácidos de Brönsted, uno de esos tres elementos es forzosamente el hidrógeno. La mayoría de los ácidos ternarios son oxoácidos, lo que significa que además de hidrógeno contienen oxígeno. El otro elemento, *M*, suele ser un no-metal con un alto estado de oxidación.

La fórmula general de los oxoácidos es H_yMO_x, donde *y*, *M* y *x* son las variables. Para comparar distintos oxoácidos, es necesario mantener constantes a dos de esas variables. Así se puede ver el efecto de cada una por separado. Comparemos por ejemplo, $HClO_4$ con el $HBrO_4$. En este caso, *y* es igual a 1, *x* es igual a 4 y la única variable distinta es *M*, que es igual a Cl y Br, respectivamente.

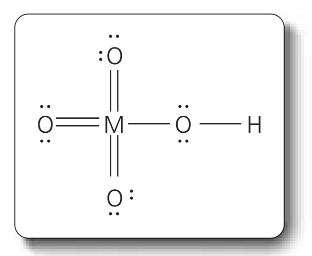


Figura 16.16
Estructura de Lewis general para los oxoácidos.

Para reconocer por la estructura química al ácido más fuerte, analicemos la estructura de Lewis para este tipo de especies. La estructura de Lewis general para los oxoácidos se encuentra en la figura 16.16.

En estos compuestos, lo único distinto es el átomo central. El análisis de la fuerza ácida es como sigue:

Entre el cloro y el bromo, el cloro es más electronegativo.

Entre mayor sea la electronegatividad del átomo central, más atraerá hacia sí a la densidad electrónica de los enlaces M-O. Si hay más densidad electrónica, el enlace es más fuerte. El cloro atrae más hacia sí mismo la densidad electrónica de los enlaces Cl-O, por lo que el enlace Cl-O es más fuerte que el enlace Br-O.

Entre más fuerte sea el enlace M-O, más débil será el enlace O-H. Si el enlace O-H es más débil, el H^+ se desprenderá más fácilmente, y se encontrará más ionizado al disolver al HMO_4 en agua. El Cl-O es más fuerte que el Br-O, con lo cual el enlace O-H en el $HClO_4$ es más débil que en el $HBrO_4$. Esto nos lleva a predecir que el $HClO_4$ es más fuerte que el $HBrO_4$, lo cual es efectivamente cierto.

Ácidos orgánicos

Entre las sustancias orgánicas, existen muchas que se pueden clasificar perfectamente como ácidos de Brönsted. Dos ejemplos son, el ácido bencensulfónico, que es un ácido fuerte como se observa en la figura 16.17

SO_3H → SO_3^- + H+

Figura 16.17
Reacción ácido-base del ácido bencensulfónico.

y el ácido acético, que es un ácido débil como se indica en la figura 16.18.

$$CH_3-COOH \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H^+ \quad pKa = 4.75$$

Figura 16.18
Reacción ácido-base del ácido acético.

En los ácidos orgánicos también existen factores estructurales que pueden variar su fuerza ácida. Primero que nada debemos reconocer cuál o cuáles de los átomos de hidrógeno presentes en una molécula orgánica, serán ionizables como H^+, es decir, debemos reconocer los hidrógenos con comportamiento ácido. Los átomos de hidrógeno que se encuentran unidos directamente a un átomo de carbono, forman con éste un enlace covalente con muy poco carácter polar. Este tipo de enlaces poco polares no se rompen fácilmente al entrar en disolución. Los átomos de hidrógeno del metilo en el ácido acético o los que se

Figura 16.19
Estructura y pK_a de distintos ácidos orgánicos, derivados del ácido acético.

ácido acético, pK_a = 4.75
ácido cloroacético, pK_a = 2.86
ácido dicloroacético, pK_a = 1.3
ácido tricloroacético, pK_a = 0.7

encuentran en el anillo bencénico en el ácido bencensulfónico, no tienen propiedades ácidas.

En cambio, los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de oxígeno, forman un enlace polar, que es susceptible de romperse cuando la molécula se disuelve en disolventes polares, como el agua.

Además es importante saber que ciertas modificaciones en la estructura de estas moléculas, pueden tener cambios apreciables en sus propiedades ácidas. Por ejemplo, si sustituimos uno o más de los átomos de hidrógeno en el grupo metilo del ácido acético por átomos de cloro, la fuerza del ácido aumenta, como se observa en la figura 16.19.

La tendencia en los valores de pK_a nos indica que la presencia de átomos de cloro sobre el grupo metilo aumenta la fuerza del ácido. Esto puede explicarse recordando que el cloro es más electronegativo que el hidrógeno, es decir, atrae más hacia sí a los electrones del enlace con el carbono. Este efecto se extiende hasta el grupo vecino, el carboxilo, dejando con menor densidad electrónica al enlace O-H. Al haber una menor densidad electrónica en el enlace O-H del carboxilo, éste se debilita, lo que facilita su disociación para producir iones H^+, es decir, aumenta su fuerza ácida.

Algo semejante sucede con las aminas, que son bases orgánicas. Un ejemplo de base orgánica es la anilina, o aminobenceno, que tiene la fórmula que se muestra en la figura 16.20.

La anilina es una base débil, como puede apreciarse por su valor de p$K_{a.}$ Sin embargo, si hay unidos al anillo bencénico uno o más átomos electronegativos como el cloro, su basicidad disminuye aún más. Por otro lado si lo que está unido al anillo aromático son grupos metilo, la basicidad de la anilina aumenta, como puede verse en los ejemplos de la figura 16.21.

NH_2 + H+ ⇌ NH_3^+

pKa = 4.7

Figura 16.20
Reacción ácido-base de la anilina.

Cloro anilina
pK_a = 4.0

Metil anilina
pK_a = 5.2

Figura 16.21
Estructura y pK_a de distintas bases orgánicas, derivadas de la anilina.

Cationes metálicos

¿Sabías que si disuelves en agua un poco de $Fe(ClO_4)_3$, $SnCl_4$, o $Hg(NO_3)_2$, obtienes una disolución con un pH francamente ácido? Si estas sustancias son simples sales, ¿de dónde salen los protones?

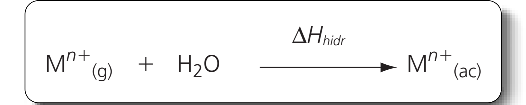


Figura 16.22
Interacción de un ion metálico con moléculas de agua.

Analicemos primero la interacción de un ion metálico con las moléculas de agua. El proceso se puede evaluar cuantitativamente mediante el cambio de energía, como se muestra en la figura 16.22.

La entalpía de hidratación ΔH_{hidr} es el cambio de energía involucrado en llevar a un catión desde un estado "libre" a uno en el que se encuentra rodeado de moléculas de agua. Este proceso es imposible de realizar experimentalmente, porque no podemos tener cationes gaseosos libres. Sin embargo, con la primera ley de la termodinámica es posible obtener de manera indirecta el valor de la cantidad de energía desprendida en este proceso a través de otros experimentos.

En el capítulo 14, en la sección de interacciones ion-dipolo, presentamos algunos valores de ΔH_{hidr} para algunos cationes metálicos. Esta es una medida de qué tan fuerte es el enlace entre M^{n+} y las moléculas de agua. En la tabla 16.3 se presenta una tabla más completa que incluye los radios iónicos. Además los iones se han separado en dos categorías según su electronegatividad.

Con los datos de la tabla 16.3 es posible identificar las variables en la estructura de M^{n+} que contribuyen a hacer más intensa su interacción con las moléculas de agua. Claramente la carga es la variable más importante, pues al aumentar ésta de 1^+ a 2^+, el

Tabla16.3
Calores de hidratación para algunos cationes metálicos.

Electronegatividad < 1.5			**Electronegatividad > 1.5**		
Ion	Radio iónico (pm)	ΔH $_{hidr}$ (kJ/mol)	Ion	Radio iónico	ΔH $_{hidr}$ (kJ/mol)
M^{1+}					
Li^+	90	−515	Cu^+	91	−594
Na^+	116	−405	Ag^+	129	−475
K^+	152	−321			
Rb^+	166	−296	Tl^+	164	−326
Cs^+	181	−263			
M^{2+}					
			Be^{2+}	59	−2487
Mg^{2+}	86	−1922	Zn^{2+}	88	−2044
			Cu^{2+}	91	−2100
			Ni^{2+}	83	−2106
			Co^{2+}	88	−2054
			Fe^{2+}	92	−1920
			Mn^{2+}	97	−1845
Ca^{2+}	114	−1592	Cd^{2+}	109	−1806
Sr^{2+}	132	−1445	Pb^{2+}	133	−1480
Ba^{2+}	149	−1304			
M^{3+}					
			Al^{3+}	67	−4660
			Cr^{3+}	75	−4402
			Ga^{3+}	76	−4685
Sc^{3+}	88	−3960	Fe^{3+}	78	−4376
			In^{3+}	94	−4109
Y^{3+}	104	−3620	Tl^{3+}	102	−4184
La^{3+}	117	−3283			

ΔH_{hidr} se incrementa cuatro o cinco veces. Al pasar la carga de 2+ a 3+, el, ΔH_{hidr} se duplica o triplica.

Dentro de los iones de la misma carga, se observa que los que tienen un menor radio iónico son los que interaccionan más fuertemente con el agua, lo cual se explica debido a que teniendo la misma carga contenida en un volumen menor, su densidad de carga es mayor, lo que incrementa su capacidad para atraer al dipolo del agua.

También es importante notar que para iones de la misma carga y semejante radio, el ion más electronegativo interacciona más fuertemente con el agua. Esto es fácil de entender recordando la definición de Pauling: “la electronegatividad es la capacidad de un átomo de atraer hacia sí los electrones de un enlace”. En este caso los electrones del enlace son los de un par solitario del agua, que pasan a formar un enlace coordinado con el ion metálico.

Ahora, si la atracción del ion metálico por el dipolo negativo de la molécula de agua es muy fuerte, la propia molécula de agua resulta afectada, ya que al compartir parcialmente uno de sus pares electrónicos solitarios con el ion metálico, la densidad electrónica de los enlaces H-O se corre hacia el átomo de oxígeno, dejando a los átomos de hidrógeno con mayor densidad de carga positiva. Esto puede dar lugar a que esos átomos de hidrógeno se asocien de manera más efectiva con alguna de las moléculas de agua “libres” que se encuentran a su alrededor, desprendiéndose de la molécula de agua de hidratación de la que formaba parte, para dar lugar a un ion hidronio H_3O^+, como se muestra en la figura 16.23. A este tipo de reacciones, se les conoce como reacciones de hidrólisis de los cationes metálicos.

Figura 16.23
Reacción de hidrólisis de un ion metálico. Una de las moléculas de agua unidas al ion metálico, pierde un H^+, cediéndoselo a una molécula de agua del medio.

Si representamos al ion metálico hidratado como $M(H_2O)_6^{n+}$, la ecuación química es:

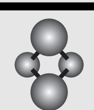
$$[M(H_2O)_6]^{n+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_5(OH)]^{(n-1)+} + H_3O^+$$

Cuya constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[M(H_2O)_5(OH)^{(n-1)+}][H_3O^+]}{[M(H_2O)_6]^{n+}}$$

Esta K_a tiene la misma forma que las constantes de acidez de los ácidos débiles, por lo que también puede hablarse de un pK_a característico para un ion metálico.

Mediante la realización del siguiente DESCÚBRELO TÚ, encontrarás cuáles son las variables responsables de la acidez de los cationes metálicos.



EN EQUIPO:
Acidez de cationes metálicos

Formen equipos de tres personas y analicen los valores de la tabla 16.3. Identifiquen las variables en la estructura de M^{n+} que contribuyen a hacer más intensa la interacción con las moléculas de agua. Relacionen los valores de la tabla con la acidez de los cationes metálicos y preparen una clase en la que lo expliquen.

DESCÚBRELO TÚ:
Acidez de los cationes metálicos

¿De qué factores depende la acidez de un ion metálico?

Material
- Gradilla
- 15 tubos de ensayo perfectamente limpios
- Indicador universal
- Disoluciones de sales de: los siguientes cationes
- Li^+, Mg^{2+}, La^{3+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, K^+, Na^+, Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}
- Agua destilada
- NaOH 0.50 M
- Popote o pajilla

Procedimiento, experimento 1

Añade a cada uno de cuatro tubos, aproximadamente 1 mL agua y 1 gota de indicador universal. Si el color de los cuatro no es igual, desecha el contenido de todos, enjuágalos de nuevo y repite hasta obtener el mismo color en los cuatro.

1a. A cada tubo con agua e indicador, agrégale 2 mL de disolución de cada uno de los siguientes cationes: Li^+, Mg^{2+}, La^{3+}, Zr^{4+}, (los aniones son cloruros o nitratos, que no poseen propiedades ácido-base detectables).

- Compara el color con el patrón visual proporcionado por el profesor y anotar el pH de cada disolución.
- (Opcional). Repite el experimento utilizando Sn^{4+}, Al^{3+}, Zn^{2+} y K^+.
- Propón una hipótesis acerca de cuál es la variable responsable de las variaciones observadas en la acidez.
- Considera que un ion metálico en disolución acuosa está en la forma $[M(H_2O)_6]^{n+}$, y escribe los productos de la reacción de hidrólisis. (responsable de la acidez de la disolución)

$$[M(H_2O)_6]^{n+} \longleftrightarrow$$

¡OJO! Debes escribir esta reacción correctamente antes de seguir

1b. Ahora buscaremos el pH de precipitación de los hidróxidos de cada uno de los cationes.

- Asegúrate de que los tubos estén perfectamente limpios y **enjuagados varias veces con agua destilada.**
- Inicia por los que tengan **mayor** fuerza ácida. Coloca 2 mL de la disolución de cada catión en un tubo, añade la disolución de NaOH **1 M, gota a gota y agitando después de cada adición**. Si se forma un precipitado, o se observa una turbidez al añadir la gota y desaparece al agitar, añade otra.
- Repite el procedimiento hasta que el precipitado ya no se redisuelva o la turbidez persista. Añade entonces una gota de indicador y toma nota del pH de precipitación del catión. Continúa después con los que tengan menor fuerza ácida, utilizando NaOH **3 M.**

¡OJO! Hay algunos cationes que NO precipitan como hidróxidos aún por encima de pH = 14.

Completa el siguiente enunciado:

Los cationes de _________(mayor o menor) fuerza ácida, precipitan a valores de pH más _________________(altos o bajos).

Procedimiento, experimento 2

Asegúrate de que los tubos estén perfectamente limpios. **Enjuágalos varias veces con agua destilada.**

2a. A cada tubo, agrégale 2 mL de disolución de cada uno de los siguientes cationes:

Li^+, Na^+, K^+ y Ag^+.

Ahora añade **gota a gota** NaOH 1 M e identifica cuál de ellos precipita.

Consulta la tabla periódica y elabora una hipótesis acerca de cuál es la propiedad que hace tan distintos a estos cationes monovalentes. ¿Cómo es la acidez de este catión en comparación con los otros?

2b. Asegurándote de que los tubos estén perfectamente limpios y **enjuagados varias veces con agua destilada,** coloca en cada uno de cuatro tubos, 2 mL de disolución Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} y Hg^{2+}.

Busca ahora el pH de precipitación de estos cationes añadiendo **NaOH 1M gota a gota y agitando después de cada adición**. Si al añadir la gota se forma un precipitado, o se observa una turbidez, pero desaparece al agitar, añade otra. Repite el procedimiento hasta que el precipitado ya no se redisuelva o la turbidez persista. Añade entonces una gota de indicador y toma nota del pH de precipitación de cada catión.

Consulta la tabla periódica y relaciona la propiedad propuesta en el inciso 2a con el pH de precipitación, **y en consecuencia**, con la fuerza ácida de estos cationes.

2c. Piensa, ¿en qué orden precipitarán los siguientes cationes en función de su acidez?

Fe^{3+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}

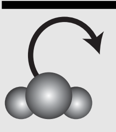
Confirma tu predicción repitiendo el procedimiento de los incisos anteriores, ahora con los cationes trivalentes.

¿De qué factores depende la acidez de un ion metálico?

Tabla 16.4
Valores del pK_a para una serie de cationes metálicos, clasificados en función de su electronegatividad.

Electronegatividad < 1.5			Electronegatividad > 1.5		
Ion	**Radio iónico (pm)**	**pK_a**	**Ion**	**Radio iónico**	**pK_a**
M^{1+}					
Li^+	90	13.6			
Na^+	116	14.2	Ag^+	129	12.0
K^+	152	14.5	Tl^+	164	13.2
M^{2+}					
			Be^{2+}	59	6.9
Mg^{2+}	86	11.4	Zn^{2+}	88	9.0
			Ni^{2+}	83	9.9
			Co^{2+}	88	9.6
			Fe^{2+}	92	9.5
			Mn^{2+}	97	10.6
Ca^{2+}	114	12.8	Cd^{2+}	109	10.1
Sr^{2+}	132	13.3	Pb^{2+}	133	7.7
Ba^{2+}	149	13.5			
M^{3+}					
			Al^{3+}	67	5.0
			Cr^{3+}	75	4.0
			Fe^{3+}	78	2.2
Sc^{3+}	88	4.3	Ga^{3+}	76	2.6
			In^{3+}	94	4.0
Y^{3+}	104	7.7	Tl^{3+}	102	0.6
La^{3+}	117	8.5			
M^{4+}					
Th^{4+}	108	3.2			
Ce^{4+}	101	−1.1			
Hf^{4+}	85	0.2	Sn^{4+}	83	−0.6
Zr^{4+}	86	−0.3			
			Ti^{4+}	74	−4.0

Los factores que gobiernan la fuerza ácida de los cationes metálicos, son los mismos que encontramos como responsables de un mayor o menor valor del ΔH_{hidr}: la carga, el radio iónico y la electronegatividad. Esto puede constatarse en la tabla 16.4, donde se presentan los valores de pK_a para una serie de cationes clasificados de la misma manera que en la tabla 16.3.



TE TOCA A TI:
Acidez de cationes metálicos

Relaciona los valores de la tabla 16.3 con los de la tabla 16.4 y saca tus propias conclusiones.

$Ti^{4+}_{(ac)}$	H_3O^+	$Fe^{3+}_{(ac)}$	$Al^{3+}_{(ac)}$	$Zn^{2+}_{(ac)}$	$Ca^{2+}_{(ac)}$	H_2O	$K^+_{(ac)}$
−4.0	0.0	2.2	5.0	9.0	12.8	14.0	14.5
$Ti(OH)^{3+}$	H_2O	$Fe(OH)^{2+}$	$Al(OH)^{2+}$	$Zn(OH)^+$	$Ca(OH)^{2+}$	OH^-	KOH

Figura 16.24
Escala de pK_a de pares ácido-base conjugados de algunos cationes metálicos.

Para analizar la acidez de los cationes metálicos coloquemos a algunos de sus pares conjugados ácido-base sobre una escala de pK_a como la que utilizamos anteriormente, como se muestra en la figura 16.24.

Recuerda que cuando el pH de la disolución es igual al valor del pK_a de un par conjugado ácido-base HA/A$^-$, la concentración de HA es igual a la concentración de A$^-$. Si el pH es mayor que el valor de pK_a, habrá una mayor concentración de A$^-$ que de HA y desde luego, si el pH es menor que el pK_a, la concentración de HA será mayor que la de A$^-$.

¿Qué significado tiene un valor de pK_a negativo?

En esta escala los ácidos más fuertes están situados hacia la izquierda y las bases más fuertes están situadas hacia la derecha. Como vimos anteriormente, un ácido reaccionará con una $K_{eq} > 1$ con cualquier base situada a su derecha en la escala. Un ácido con p$K_a < 0$, cederá por completo sus protones al agua, para dar su base conjugada y el ácido conjugado del agua, H_3O^+. De manera análoga, una base con p$K_a > 14$ se protonará por completo a costas del agua, dando la base conjugada de ésta, el OH^-, y el ácido conjugado de la base.

Basicidad de los oxoaniones

Un oxoanión es una especie de fórmula general MO_x^{y-} que en disolución acuosa se encontrará rodeado de moléculas de agua, con los dipolos positivos de éstas, dirigidas hacia él, como se muestra en la figura 16. 25. La interacción de este anión con las moléculas de agua puede llevar al rompimiento de éstas, arrancándoles un protón, y dejando libre un ion OH^-. La fuerza básica de este oxoanión estará entonces dada por su capacidad de disociar moléculas de agua (hidrólisis).

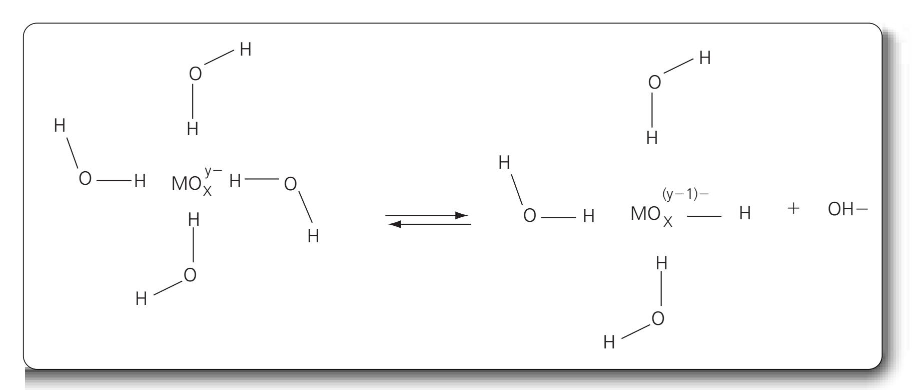


Figura 16.25
Reacción de hidrólisis de un oxoanión. Éste acepta un protón de una de las moléculas de agua del medio, liberando un ion OH^-.

El parámetro experimental que se utiliza para cuantificar la fuerza básica de estas especies es la constante de equilibrio de la siguiente reacción:

$$MO_x^{y-} + H_2O \longleftrightarrow HMO_x^{(y-1)-} + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HMO_x^{(y-1)-}][OH^-]}{[MO_x^{y-}]}$$

recuerda que $pK_b = 14 - pK_a$.

En el siguiente DESCÚBRELO TÚ encontrarás cuáles son las variables que determinan la fuerza básica de los oxoaniones.



DESCÚBRELO TÚ: **Basicidad de los oxoaniones**

¿De qué factores depende la basicidad de un oxoanión?

Material

- Gradilla
- Tantos tubos de ensayo perfectamente limpios como sales disponibles.
- Indicador universal
- Disoluciones de sales de los siguientes aniones
- $NaNO_2$, Na_2SO_3, $NaBO_2$, Na_2CO_3, $NaNO_3$, $LiClO_4$, $NaClO_3$, KIO_4, $KBrO_3$, Na_2WO_4, KIO_3, K_2SO_4, $NaVO_3$, Na_3VO_4, Na_2SiO_3, Na_3PO_4
- Agua destilada.

Procedimiento

La limpieza de los tubos es muy importante, puesto que las impurezas pueden tener propiedades ácido-base que enmascaren las de las sustancias que estamos estudiando.

Para probar la limpieza de los tubos coloca en todos ellos unos 5 mL de agua destilada y una gota de indicador universal. Si en alguno de ellos el color no es el mismo que en los demás, vuélvelo a enjuagar, hasta que el color en todos los tubos sea uniforme.

¿Cuál es el pH del agua destilada que empleas? ______________

Ahora coloca en cada tubo una PEQUEÑA (lo que cabe en la punta de una espátula pequeña) cantidad de cada una de las sales. Agita hasta que se disuelva perfectamente y toma nota del valor del pH. Registra la información llenando la tabla siguiente, colocando a cada oxoanión en el renglón que corresponda a su fórmula y ordenando en cada renglón a los oxoaniones del menos básico al más básico.

¿Cuál es la influencia de la carga sobre la basicidad del oxoanión? Analiza parejas de oxoaniones con el mismo número de oxígenos y diferente carga; anota los ejemplos que tomas en cuenta para comparar.

¿Cuál es la influencia del número de átomos de oxígeno sobre la basicidad del oxoanión? Analiza parejas de oxoaniones con la misma carga y diferente número de átomos de oxígeno; anota los ejemplos que tomas en cuenta para comparar.

¿Cuál es la influencia de la electronegatividad del átomo central en la basicidad del oxoanión? Analiza parejas con la misma fórmula MO_x^{y-}.

¿De qué factores depende la basicidad de un oxoanión y en qué forma?

anión	pH	anión	pH	anión	PH	anión	pH	anión	pH
MO_2^-									
MO_3^-									
MO_3^{2-}									
MO_4^-									
MO_4^{2-}									
MO_4^{3-}									

La capacidad de hidrólisis de un oxoanión, MO_x^{y-} o lo que es lo mismo, su fuerza básica en disolución acuosa, depende de tres variables.

- Su carga total (y)
- El número de átomos de oxígeno unidos al átomo central (x)
- La electronegatividad del átomo central

Es fácil de comprender que la fuerza básica de un oxoanión dependa de su carga total, ya que el proceso de hidrólisis se inicia mediante una interacción puramente electrostática. Por lo mismo, una especie más cargada entablará con el agua interacciones ion-dipolo más fuertes de manera análoga a lo ya mencionado para los cationes. Este efecto puede corroborarse analizando los valores de pK_a para los pares $MO_x^{y-}/HMO_x^{(y-1)-}$ que se muestran en la tabla 16.5.

Tabla 16.5
Efecto de la carga de un oxoanión en el valor de su pK_a.

Oxoanión	pK_a	Oxoanión	pK_a	Oxoanión	pK_a
PO_4^{3-}	11.8	AsO_4^{3-}	11.5	VO_4^{3-}	13.0
SO_4^{2-}	1.3	SeO_4^{2-}	1.7	CrO_4^{2-}	5.7
ClO_4^{-}	<0	BrO_4^{-}	< 0	MnO_4^{-}	< 0

En cuanto al efecto del número de oxígenos, puede decirse que para un número fijo de cargas negativas, a mayor número de oxígenos menor será la carga negativa parcial sobre cada uno de ellos, ya que ésta se encuentra deslocalizada. Esto se refleja en que se tiene una interacción más débil con las moléculas de agua, lo que se manifiesta como un decremento de la fuerza básica.

Un ejemplo clásico de este efecto lo constituyen el perclorato, el clorato, el clorito y el hipoclorito, que tienen los valores de pK_a que se muestran en la tabla 16.6, junto con otros ejemplos:

Tabla16.6
Variación del pK_a para oxoaniones de la misma carga, con respecto al número de átomos de oxígeno.

Oxoanión	pK_a	Oxoanión	pK_a	Oxoanión	pK_a
ClO^{-}	7.5				
ClO_2^{-}	3.9	NO_2^{-}	3.0		
ClO_3^{-}	< 0	NO_3^{-}	< 0	SO_3^{2-}	6.3
ClO_4^{-}	< 0			SO_4^{2-}	1.3

Para analizar el efecto de la electronegatividad del átomo central, necesitamos comparar especies con la misma carga y el mismo número de átomos de oxígeno, como en los conjuntos que se presentan en la tabla 16.7.

De estos datos se ve que si el átomo central es más electronegativo, la fuerza básica del oxoanión disminuye y viceversa, los oxoaniones de la misma formula general MO_x^{y-}son más básicos cuando el átomo central es menos electronegativo. Para comprender esto, recordemos que la función básica reside en la interacción electrostática entre la parte negativa del oxoanión (los átomos de oxígeno con sus pares electrónicos no compartidos) y el dipolo positivo de las moléculas de agua. Un átomo central más electronegativo, según la definición de Pauling, atraerá más fuertemente hacia sí a los electrones del enlace M-O. Como consecuencia de esto, los pares electrónicos solitarios del átomo de O, estarán más atraídos hacia él y menos disponibles para establecer interacciones con las moléculas de agua vecinas, es decir, el comportamiento básico disminuirá, como se observa en la figura 16.26.

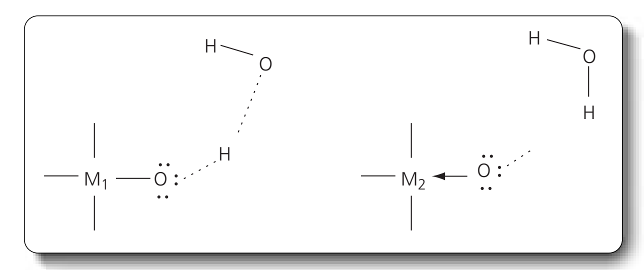


Figura 16.26
Interacción de los oxoaniones con las moléculas de agua del medio. M_1 es menos electronegativo que M_2, el oxoanión correspondiente es más básico.

Tabla16.7
Efecto de la electronegatividad del átomo central sobre el pK_a de oxoaniones de la misma carga y mismo número de átomos de oxígeno.

Oxoanión	pK_a	Electronegatividad
SO_4^{2-}	1.3	2.58
WO_4^{2-}	3.0	2.36
MoO_4^{2-}	3.5	2.16
CrO_4^{2-}	5.7	1.66
ClO^-	7.5	3.16
BrO^-	8.7	2.96
IO^-	11.6	2.66
CO_3^{2-}	9.5	2.55
SiO_3^{2-}	12.0	1.9
SO_3^{2-}	6.3	2.58
SeO_3^{2-}	7.9	2.55

Una aplicación: solubilidad de sales

Aunque ya desde el capítulo 5 conociste unas reglas empíricas para saber la solubilidad de las sales en agua, no tenías manera de racionalizarlas. A continuación vamos a presentarte unas reglas de solubilidad en agua para las sales formadas entre oxoaniones y cationes. Empecemos por analizar el proceso de solubilización de una sal:

$$AX(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^{n+}(ac) + X^{n-}(ac)$$

Como vimos en el capítulo 14, un soluto *S* es soluble en un disolvente *D* si las atracciones entre las partículas de *S* por las partículas de *D* son mayores que las atracciones de las partículas de *S* entre sí, y de las partículas *D* entre sí.

Un catión con gran carácter ácido (alta carga, pequeño tamaño y/o alta electronegatividad) será muy atraído por los polos negativos en las moléculas de agua. Sin embargo, será más atraído aún por un oxoanión que tenga un marcado carácter básico (alta carga en los átomos de oxígeno).

Este análisis nos lleva al enunciado de la primera regla de solubilidad para sales de oxoaniones, que dice que las sales formadas por cationes ácidos y oxoaniones básicos, serán poco solubles en agua.

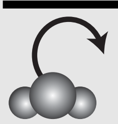
Por otro lado, un catión con marcado carácter ácido, será más fuertemente atraído por los polos negativos de las moléculas de agua, que por un oxoanión sin características básicas apreciables. Algo equivalente puede decirse para los oxoaniones: un oxoanión con gran carácter básico, se sentirá más atraído por los dipolos positivos del agua, que por un catión sin características ácidas medibles. Estas dos consideraciones nos llevan a la 2ª y 3ª regla de solubilidad, que dicen que una sal formada por un catión ácido y un anión no básico, será soluble en agua; y una sal formada por un catión no ácido y un anión básico, será soluble en agua.

Sólo nos queda el caso de las sales formadas por un catión no ácido con un anión no básico. En este caso, ambos iones establecen interacciones débiles tanto con el agua como entre sí, por lo que es difícil predecir su comportamiento. Un caso particular es el de

los nitratos, que como viste en el capítulo 5, son siempre solubles, pero podemos enunciar una 4ª regla de solubilidad como sigue: un catión no ácido y un anión no básico (excepto los nitratos) formarán sales poco solubles en agua.

Las reglas de solubilidad son:

- Las sales formadas entre cationes ácidos y oxoaniones básicos, serán poco solubles en agua.
- Una sal formada por un catión ácido y un anión no básico, será soluble en agua.
- Una sal formada por un catión no ácido y un anión básico, será soluble en agua.
- Un catión no ácido y un anión no básico (excepto los nitratos) formarán sales poco solubles en agua.



TE TOCA A TI:
Solubilidad de sales

Basándote en las reglas anteriores, señala en cada una de las siguientes parejas de sales, cuál es la más soluble. Consideraremos ácido a cualquier catión para el cual se tenga un valor de pK_a < 14.

a) $Cu(ClO_4)_2$, $CuCO_3$
b) K_3PO_4, KIO_4
c) $Fe(NO_3)_3$, $FePO_4$
d) $KClO_4$, $Al(ClO_4)_3$
e) $MgCO_3$, K_2CO_3

Verifica tus predicciones buscando en la literatura los valores de solubilidad para estas sales.

ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

En 1923, el mismo año que en Europa Brönsted y Lowry presentaron su teoría de ácidos y bases, el químico estadounidense Gilbert N. Lewis expuso otra. Según Lewis, una *base* es una sustancia que puede *donar un par de electrones*, mientras que un *ácido* es una sustancia capaz de *aceptar un par de electrones*. Veremos que esta definición no entra en conflicto con la de Brönsted - Lowry, ya que de hecho la de Lewis es más general.

Un ácido de Lewis es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones.
Una base de Lewis es una sustancia capaz de donar un par de electrones.

Analicemos algunas de las bases de Brönsted-Lowry que hemos estudiado hasta ahora: OH^-, NH_3, CH_3COO^-, SO_4^{2-}. Todas ellas poseen en su estructura pares de electrones no compartidos, por lo que también pueden clasificarse como bases de Lewis. Inclusive especies como el NO_3^-, o el Cl^-, que son bases conjugadas de ácidos de Brönsted fuertes, y que dentro de su definición se consideran sin propiedades básicas apreciables, pueden clasificarse como bases de Lewis.

En cambio, las sustancias que identificamos como ácidos de Brönsted, de fórmula general HA, no pueden considerarse como ácidos de Lewis, sino como la unión −o *aduc-*

to— de un ácido de Lewis, que es el H^+, y una base de Lewis, A^-. Pero no sólo el protón puede clasificarse como ácido de Lewis, sino que dentro de esta definición podemos acomodar también a todos los cationes metálicos, M^{n+}, ya que aceptan pares de electrones al formar sales con aniones, que son, desde luego, bases de Lewis. Los cationes metálicos también aceptan pares de electrones al disolverse en agua, o lo que es lo mismo, formar acuo complejos $M(H_2O)_6^{n+}$. En general, cualquier complejo o compuesto de coordinación ML_n es un aducto entre un ácido y una o más bases de Lewis.

Se le llama **aducto** al resultado de la unión entre una base y un ácido de Lewis.

También hay moléculas neutras que pueden clasificarse como ácidos de Lewis. Un ejemplo clásico es el BF_3. En esta molécula, el átomo de boro no completa un octeto de electrones. Este tipo de sustancias reacciona con bases de Lewis, formando aductos en los que el boro logra completar el octeto, como se muestra en la figura 16.27.

$$BF_3 + :X^- \longrightarrow F_3B:X^-$$

Figura 16.27
Ejemplo de una reacción ácido-base de Lewis.

Otros ejemplos de este tipo de ácidos de Lewis son el $AlCl_3$ y el $SnCl_2$. El comportamiento de estas sustancias es ampliamente aprovechado en la Química Orgánica, que utiliza varios halogenuros de boro, aluminio y estaño como catalizadores de reacciones en las que se requiere romper un enlace carbono-halógeno (X). En la reacción que se muestra en la figura 16.28, el ácido de Lewis $AlCl_3$, extrae al ion halogenuro de ese enlace, formando un ion carbonio R_3C^+ y el anión $AlCl_3X^-$, que sí cumple con la ley del octeto.

$$R_3C{-}X + AlCl_3 \longrightarrow R_3C^+ + AlCl_3X^-$$

Figura 16.28
Ejemplo de una reacción ácido-base de Lewis.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Identifica a cada una de las especies en las siguientes reacciones como un ácido o una base:

a) $H_2SO_4(ac) + Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons CoSO_4(ac) + 2H_2O$

b) $Al(OH)_3(s) + 3HCl(ac) \rightleftharpoons AlCl_3(ac) + H_2O$

c) $CuCO_3(s) + HClO_4(ac) \rightleftharpoons Cu(ClO_4)_2(ac) + H_2O + CO_2(g)$

d) $Na_3PO_4(ac) + 2HNO_2(ac) \rightleftharpoons 2NaNO_2(ac) + NaH_2PO_4(ac)$

e) $NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \rightleftharpoons NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$

f) $NaHCO_3(ac) + NaOH(ac) \rightleftharpoons Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$

g) $NH_3(g) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH(ac)$

i) $NH_4Cl(ac) + Ca(OH)_2(ac) \rightleftharpoons CaCl_2(ac) + NH_4OH(ac)$

j) $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$

k) $HBrO_3$ (ac) + KOH(ac) $\rightleftharpoons$ $KBrO_3$(ac) + H_2O

2. ¿Cómo se prepara una disolución de HCl con un pH = −2?

3. ¿Cuál es el pH de las siguientes disoluciones?

a) HNO_3 0.04M

b) HCl 0.3M

c) KOH 12g/L

d) $HClO_4$ 1g/100mL

e) NaOH 3.5M

4. ¿Cuál es el pOH de las disoluciones anteriores?

5. ¿Cuál es el valor de pH de una disolución que contiene 0.1 mol de ácido láctico en 100mL de agua? $pK_a = 3.87$

6. ¿Cuál es el valor del pH de una disolución que contiene 10g de ácido cianhídrico (HCN) en 100mL de agua? $pK_a = 9.3$

7. ¿Cuál es la concentración de H^+ en una disolución de pH = 3.8?

8. ¿Cuál es la concentración de H^+ en una disolución de pOH = 3.8?

9. El dióxido de carbono tiene una solubilidad de 0.5ppm (1ppm = 1mg de soluto en 1 litro de disolución) en agua pura. ¿Cuál será el pH de una muestra de agua con esta cantidad de CO_2 disuelto? Considera que la K_a para el H_2CO_3/HCO_3^- es 6.4.

10. El agua de ciertos manantiales de aguas minerales llega a tener hasta 10ppm de CO_2 disuelto. La corrosión de los metales causada por este tipo de agua es mucho más grave que la causada por el agua común. ¿Cuál es el pH de una muestra de agua que contiene 10ppm de CO_2?

11. Calcula el valor de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones

a) NH_3 + HCOOH $\rightleftharpoons$ NH_4^+ + $HCOO^-$

b) HClO + Na_2HPO_4 $\rightleftharpoons$ H_3PO_4 + NaClO

c) HNO_2 + CH_3COONa $\rightleftharpoons$ $NaNO_2$ + CH_3COOH

d) KNO_2 + HF $\rightleftharpoons$ KF + HNO_2

e) $NaHCO_3$ + Na_3PO_4 $\rightleftharpoons$ Na_2CO_3 + Na_2HPO_4

Par HA/A	NH_4^+/NH_3	HNO_2/NO_2^-	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	$HClO/ClO^-$	HF/F^-	$HCOOH/HCOO^-$	H_2CO_3/HCO_3^-	HCO_3^-/CO_3^{2-}
pK_a	9.3	3.0	2.2	7.2	11.8	7.5	3.2	3.8	6.4	10.3

12. ¿Cuál sería el pH de una disolución que se preparó disolviendo 0.1 moles de ácido acético y 0.2 moles de acetato de sodio y aforando con agua a 1L?

13. ¿Cuántas moles de Na_2HPO_4 hay que agregar a un litro de disolución 0.1M de KH_2PO_4 para que el pH resultante sea 7.5?

14. Ordena del más fuerte al más débil, a los ácidos orgánicos que se presentan en la figura 16.29. Recuerda que el Cl y el F, al ser muy electronegativos, atraen hacia sí a la densidad electrónica, debilitando el enlace O-H, mientras que el grupo CH_3, cede densidad electrónica.

15. Analiza la carga, el radio iónico y la electronegatividad de la siguiente serie de cationes metálicos, y ordénalos del más ácido al menos ácido.

Co^{3+}, Al^{3+}, Li^+, Tl^+, Ce^{4+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, K^+, Ca^{2+}, Y^{3+}, Sn^{+2}

16. En cada una de las siguientes parejas de oxoaniones, subraya al que sea la base más fuerte, y explica la razón de ello:

a) CO_3^{2-} *vs.* NO_3^-

b) ClO_4^- *vs.* ClO_2^-

Figura 16.29
Ejemplos de ácidos orgánicos.

c) NO_3^- *vs.* NO_2^-
d) NO_2^- *vs.* BO_2^-
e) ClO_4^- *vs.* SO_4^{2-}
f) CrO_4^{2-} *vs.* SO_4^{2-}

17. En cada una de las siguientes parejas de sales, elige a la más insoluble y da una razón para tu respuesta:
a) $Ni(NO_3)_2$ *vs.* $NiCO_3$
b) K_2CO_3 *vs.* $KClO_4$
c) $AlPO_4$ *vs.* Na_3PO_4
d) $Fe(BrO_4)_3$ *vs.* $Fe(BrO)_3$
e) $MgCO_3$ *vs.* $Mg(NO_3)_2$

BIBLIOGRAFÍA

ACS., *QuimCom. Química en la comunidad.*, 2ª Edición, Addison Wesley Longman, México, 1998.
Chang, R., *Chemistry*, McGraw Hill, 1998.
Chang, R., *Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos*, CECSA, México, 1981,
Hoffmann, Roald. *Lo mismo y no lo mismo,* Fondo de Cultura Económica, México, 1997.
Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry,* University Science Books, Mill Valley, CA. 1991.

CAPÍTULO 17



Equilibrios de solubilidad

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: **¿Solubilidad o magia?**

Cuando una cosa se disuelve en otra parece que desaparece. Aparentemente ya no está, o cambió. Algunos niños dicen que la sal se funde un momento antes de disolverse en agua, que por eso se disuelve, porque se transforma en líquido antes de disolverse.

A nosotros la solubilidad es uno de esos fenómenos que dejó de sorprendernos hace tiempo por cotidiano y normal, pero si lo pensamos como niños y niñas pequeños, quizás nos asombremos.

Para las cosas que son solubles en agua, como la sal por ejemplo, lo que ocurre cuando las mezclamos es que una "se oculta" en la otra. El agua, ahora salada, parece la misma que antes, pero no lo es. Si tratas de imaginarte cómo ocurre esto a nivel microscópico, podrás hablar de iones y de interacción de cargas, de disolventes polares y no polares. En resumen, podrás explicar la solubilidad con algún modelo que te habrán enseñado en algún momento. Como tienes un modelo y explicas el fenómeno, la solubilidad no te sorprende. Pero cuando tratas de explicar la idea de que la solubilidad es un fenómeno físico, porque no hay reacción, porque en cualquier momento y por medios físicos puedes volver a tener lo que alguna vez disolviste, puede empezar a ser complicado. ¿Qué pasa cuando a la disolución de agua salada la quieres volver a separar? La calientas y evaporas el agua pero, ¿por qué al evaporar el agua la sal se separa? ¿Por qué la adición del calor hace que las cosas se "des-disuelvan"?



Figura 17.1 A simple vista, el agua de mar no parece tener tantas cosas disueltas.

Por ejemplo, tienes dos montones de polvo blanco, muy parecidos. Uno es muy soluble en agua y el otro no. Uno es harina y el otro azúcar pulverizada. ¿Cuál es la explicación? Fácil. La harina es no polar, el azúcar es un compuesto polar. Lo polar disuelve a lo polar, por lo tanto el agua disuelve al azúcar y no a la harina.

¡Muy bien! Pero, ¿se puede decir que la harina es completamente insoluble en agua, o habrá alguna forma de hacerla soluble?

¿Por qué lo polar se disuelve en lo polar? ¿Y lo no polar en lo no polar? ¿Por qué existen compuestos iónicos, como el que forma parte de los dientes, que no se disuelven en agua? ¿Qué significa realmente que una sustancia sea soluble en otra? ¿En cuántas disoluciones habrá sustancias "ocultas"? ¿Por qué hay sustancias polares que son más solubles en agua que otras sustancias también polares? ¿Por qué la acidez ayuda a disolver las cosas en agua? ¿Qué otros factores se pueden controlar para favorecer la solubilidad?

SOLUBLE O INSOLUBLE

En el capítulo 7 dijimos que una disolución era una mezcla homogénea en la que las partículas de la fase dispersa (soluto) tienen el tamaño de átomos o moléculas. Por otro lado, en el capítulo 14 estudiamos que era posible disolver a un soluto *S* en un disolvente *D* si las atracciones entre las partículas de *S* y *D* eran mayores que las atracciones entre las partículas de *D* entre sí y las de *S* entre sí.

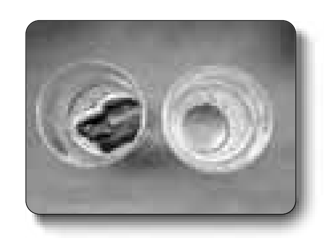


Figura 17.2
Hay trillones de sustancias químicas, pero podemos clasificarlas en dos grupos: las solubles en agua y las insolubles en agua.

En el presente capítulo analizaremos de manera particular los casos en los que el disolvente es el agua y el soluto es un sólido, particularmente una sal. Trataremos primero algunos aspectos cualitativos del proceso de solvatación, a nivel microscópico y luego veremos cómo se evalúa la solubilidad cuantitativamente.

Hay trillones de sustancias químicas, naturales algunas, sintéticas otras, ¿podremos separarlas en dos grandes categorías, las que son solubles en agua y las que no?

Leamos con detenimiento la definición de solubilidad que vimos en el capítulo 7:

> La **solubilidad** de un soluto particular es la cantidad máxima de ese soluto que se puede disolver en una cierta cantidad de disolvente a una determinada temperatura.
>
> En particular, la solubilidad en agua acostumbra expresarse como los gramos de sustancia que logran disolverse en 100 mL de agua a 25°C.

Para algunas sustancias, la solubilidad en agua es mayor que para otras, o lo que es lo mismo, hay unas sustancias más solubles que otras. La pregunta ahora es ¿a qué pueden deberse las diferencias en solubilidad?

El fenómeno que nos interesa, la solvatación de una sal iónica por el agua, se representa mediante la siguiente reacción (en la que por simplicidad, elegimos el caso de una sal simple como M^+X^-):

$$MX\,(s) \quad + \quad H_2O \longrightarrow M^+\,(ac) \quad + \quad X^-\,(ac)$$

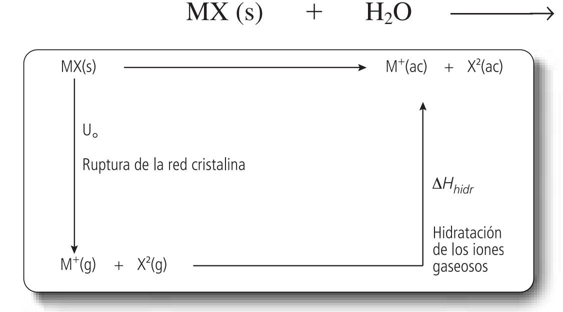


Figura 17.3
Ciclo termodinámico para hacer en dos pasos la solvatación de los iones de una sal.

Para entender por qué la solubilidad de algunas sustancias es tan distinta a la de otras, escribamos este proceso en dos pasos, planteando un ciclo termodinámico semejante a lo que hicimos en el capítulo 8 (ver figura 17.3).





Figura 17.4
Las estalactitas en las cuevas son un ejemplo de equilibrios de solubilidad-precipitación de las sales de calcio.

Para que se lleve a cabo el primer paso, la ruptura de la red cristalina,

$$MX(s) \longrightarrow M^{+}(g) + X^{-}(g)$$

es necesario suministrar energía. La energía necesaria para romper la red es igual a la energía de red cristalina (ver capítulo 15), pues hay que vencer las fuertes atracciones electrostáticas que mantienen unidos a los iones en el sólido cristalino.

En cambio, al llevarse a cabo el segundo paso, la hidratación de los iones,

$$M^{+}(g) + X^{-}(g) + H_2O(l) \longrightarrow M^{+}(ac) + X^{-}(ac)$$

se desprenderá energía, pues se establecerán atracciones electrostáticas tipo ion-dipolo entre los iones y el agua. El ΔH de esta reacción lleva el nombre de cambio de entalpía estándar de hidratación de los iones.

Con esto bajo consideración, podemos decir que para que el proceso de solubilización sea favorecido energéticamente, la entalpía desprendida en la hidratación de los iones debe ser mayor a la entalpía requerida para romper la red cristalina; de esto depende que una sal sea soluble o insoluble en agua.

El problema es que una elevada carga y/o un pequeño radio iónico, favorecen un valor grande de la energía de red cristalina, pero también provocan elevados valores del cambio de entalpía de hidratación. Por esta razón resulta complicado reconocer si el proceso global, que es la suma de estas dos reacciones para alguna sal en particular, estará favorecido o desfavorecido termodinámicamente. Por lo mismo algunas sales son fácilmente solubles, mientras que otras, aparentemente similares, no lo son.



¿Cómo se cuantifica la solubilidad?

Para muchas sustancias, los valores de la solubilidad están reportados en tablas. Una forma muy común de encontrar los valores que describen cuantitativamente la solubilidad de un soluto es con el máximo número de gramos de soluto que pueden disolverse en una cantidad dada de disolvente. A partir de este dato, si conocemos la masa molecular de esta sustancia, podremos expresar su solubilidad en moles por litro, a lo que se le conoce como solubilidad molar de un compuesto.

Un soluto formado por iones, al disolverse en agua da lugar a cationes hidratados y aniones hidratados. En el caso particular (aunque muy común), de las sales iónicas que son sólo ligeramente solubles, se suele cuantificar su solubilidad mediante el estudio del siguiente equilibrio:

$$MX(s) \rightleftharpoons M^{+}(ac) + X^{-}(ac)$$

Se puede escribir la constante de equilibrio

$$K = \frac{[M^{+}][X^{-}]}{[MX]}$$

Como ya se vio en el capítulo 10, cuando en un equilibrio participa alguna sustancia sólida, la concentración de ésta no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, ya que permanece constante. Esto ocurre con la concentración de MX, por lo que la expresión queda

$$K[MX] = K_{ps} = [M^{+}][X^{-}]$$

Para cualquier equilibrio de solubilidad, la concentración del sólido no se incluye. A las constantes asociadas a los equilibrios de solubilidad se les conoce como *constante del producto de solubilidad*, o simplemente *producto de solubilidad* y se les denomina K_{ps}.

El **producto de solubilidad** de un compuesto iónico, es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio.

Por ejemplo, si agregamos un poco de disolución de nitrato de plata, $AgNO_3$ (en la cual hay disueltos iones Ag^+ y iones NO_3^-) a una disolución de NaCl (en la que se encuentran disueltos iones Na^+ y iones Cl^-) se forma un sólido poco soluble en agua, el cloruro de plata, AgCl, lo que es evidente por la turbidez blancuzca que aparece donde antes había una disolución transparente.

Sin embargo, no todos los iones Ag^+ se encuentran formando AgCl sólido. Algunos están disueltos y establecen el siguiente un equilibrio:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Para el cual se puede escribir una constante de equilibrio,

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

o bien

$$K[AgCl] = K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

El caso del AgCl es de los más simples; para sales con fórmulas más complicadas, las constantes del producto de solubilidad serían:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac) \qquad K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

$$Ag_2SO_{4\,(s)} \rightleftharpoons 2Ag^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$$

$$Mg_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Mg^{2+} + 2\,PO_4^{3-} \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Los valores de las constantes del producto de solubilidad que se encuentran en las tablas, son para sales poco solubles y normalmente tienen valores muy por debajo de la unidad, como se observa en la tabla 17.1

A partir de los valores de K_{ps} podemos deducir la concentración de cada uno de los iones presentes cuando se precipita el sólido.

A la concentración de cada uno de los iones que permanece en solución cuando se precipita el sólido se le llama **solubilidad.**



Figura 17.5
La sal yoduro de plata es empleada también para "sembrar" las nubes para propiciar que llueva o que nieve más. Son varias las sustancias que pueden modificar el clima mediante su inyección a las nubes, entre otras se encuentran el hielo seco y el yoduro de plata.



Figura 17.6
El yoduro de plata tiene una constante de producto de solubilidad muy pequeña de 8.3×10^{-17} por eso en cuanto se encuentran en una disolución los iones plata y los iones yoduro, y su concentración crece por encima de 9.11×10^{-9} M, enseguida precipita el yoduro de plata.

Por ejemplo, para el yoduro de plata (AgI) a 25°C, el K_{ps} es 8.3×10^{-17}.

$$K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17} = [Ag^+][I^-]$$

Se acostumbra no escribir las unidades de la K_{ps}, ya que dichas unidades son obvias. Por ejemplo, cuando la sal se disocia en dos iones monocargados, como es este caso, las unidades de la K_{ps} son M^2.

La concentración de los iones que permanecen en disolución es, despejando de la ecuación anterior,

$$[Ag^+] = [I^-] = (8.3 \times 10^{-17})^{1/2}\,M$$

o bien

$$[Ag^+] = [I^-] = (9.11 \times 10^{-9})$$

La solubilidad del Ag^+ o del I^- es de 9.11×10^{-9} M.

De aquí también podemos concluir que si las concentraciones de Ag^+ y I^- son ambas inferiores a 9.11×10^{-9} M, no habrá precipitación de AgI.

En la tabla 17.1 se encuentran los valores de productos de solubilidad para algunas sales comunes. También se incluye aquí el valor de $pK_s = -\log K_{ps}$, definido de manera análoga al pH y el pK_a.

Tabla 17.1
Productos de solubilidad de algunas sales poco solubles a 25°C.

Nombre	Fórmula	K_{ps}	pK_s
Cloruro de plata	$AgCl$	1.6×10^{-10}	9.8
Cloruro de plomo	$PbCl_2$	2.4×10^{-4}	3.62
Cloruro de mercurio (I)	Hg_2Cl_2	3.5×10^{-18}	17.46
Bromuro de plata	$AgBr$	7.7×10^{-13}	12.11
Yoduro de plata	AgI	8.3×10^{-17}	16.08
Yoduro de plomo	PbI_2	1.4×10^{-8}	7.85
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	4.0×10^{-5}	4.4
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	8.7×10^{-9}	8.06
Carbonato de bario	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}	8.09
Carbonato de plomo	$PbCO_3$	3.3×10^{-14}	13.48
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}	10.92
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	8.0×10^{-6}	5.1
Hidróxido de cobre (II)	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}	19.66
Hidróxido de hierro (II)	$Fe(OH)_2$	1.6×10^{-14}	13.8
Hidróxido de hierro (III)	$Fe(OH)_3$	1.1×10^{-36}	35.96
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	1.8×10^{-33}	32.74
Sulfuro de cobre (II)	CuS	6.0×10^{-37}	36.22
Sulfuro de hierro (II)	FeS	6.0×10^{-19}	18.22
Sulfuro de plata	Ag_2S	6.0×10^{-51}	50.22
Sulfuro de plomo	PbS	3.4×10^{-28}	27.47
Sulfuro de mercurio	HgS	4.0×10^{-54}	53.4



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Solubilidad del AgCl

Una manera de determinar experimentalmente una constante de un producto de solubilidad consiste en mezclar la sal insoluble con agua, agitando por largos períodos, y luego, mediante algún tipo de un análisis químico o instrumental determinar la concentración de alguno de los iones que constituyen dicha sal.

Suele mantenerse el sistema en agitación y repetirse la determinación hasta que el valor de la concentración que se obtiene ya no varía, lo que asegura que se ha alcanzado el equilibrio para la reacción de disolución.

Consideremos un ejemplo. Se agrega cloruro de plata a agua pura, agitando vigorosamente por varios días. Se filtra la mezcla y se analiza la disolución por absorción atómica[1] para determinar la concentración de Ag^+. Se encuentra que $[Ag^+] = 1.265 \times 10^{-5}$ M.

Como sabemos por la ecuación química

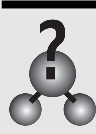
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

por cada ion Ag^+ que se disuelve, entra en la disolución un ion Cl^-. La concentración de iones plata será igual a la concentración de iones cloruro, es decir:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1.265 \times 10^{-5}\ M$$

El valor de la constante del producto de solubilidad se obtiene entonces de manera muy simple:

$$K_{ps} = (1.256 \times 10^{-5})(1.256 \times 10^{-5}) = 1.6 \times 10^{-10}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

Solubilidad de $PbCl_2$

En el caso en que el número de aniones y cationes en la fórmula de la sal no sea igual, hay que tener cierto cuidado con este tipo de cálculos. Veamos un ejemplo.

Se agrega cloruro de plomo(II) a un litro de agua pura a 25°C. Parte del sólido permanece sin disolverse en el fondo del matraz. La muestra se agita durante un tiempo para asegurar que se alcance el equilibrio entre el $PbCl_2$ no disuelto y la disolución. Se realiza un análisis y se encuentra que la concentración de plomo es de 0.039M. Calculemos el K_{ps} para el $PbCl_2$

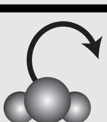
$$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)$$

$$K_{ps} = [Pb][Cl]^2$$

Sabemos por la ecuación química, que por cada ion Pb^{2+} que se disuelve, se encontrarán en la disolución dos iones Cl^-, de modo que si $[Pb^{2+}] = 0.039M$, $[Cl-] = 0.078M$. Sustituyendo estos valores en la expresión para la constante,

$$K_{ps} = (0.039)(0.078)^2 = 2.37 \times 10^{-4}$$

En este caso las unidades de la K_{ps} son M^3, las cuales también nos acostumbramos a ahorrar su escritura.

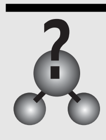


TE TOCA A TI:

Producto de solubilidad del cromato de plata

Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad para el cromato de plata Ag_2CrO_4, sabiendo que después de mezclar este sólido con agua y agitar hasta alcanzar el equilibrio, la concentración de plata es de 1.3×10^{-4}M.

[1] La absorción atómica es una técnica analítica que permite cuantificar la concentración de iones metálicos en disolución.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Solubilidad en g/L

Conociendo el producto de solubilidad del PbI_2, ¿cuál es la solubilidad del Pb^{2+} en g/L? El equilibrio de disolución del PbI_2 es:

$$PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,I^-$$

De donde sabemos que por cada ion Pb^{2+} disuelto, se habrán disuelto dos iones I^-, por lo tanto la concentración de iones I^- es el doble de la de iones Pb^{2+}, es decir $[I^-] = 2[Pb^{2+}]$ De la tabla 17.1 sabemos que

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

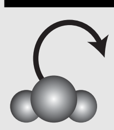
Con esta información podemos sustituir en la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = [Pb^{2+}]\,\{2[Pb^{2+}]\}^2 = 1.4 \times 10^{-8} = 4[Pb^{2+}]^3$$

$$[(1/4)(1.4\times10^{-8})]^{1/3} = 1.518\times10^{-3}\text{ M} = [Pb^{2+}]$$

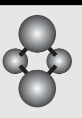
$$(1.518\times10^{-3}\text{ mol de Pb /L })\times(207\text{ g /mol de Pb}) = 0.327\text{g/L de }Pb^{2+}$$

Vemos que en esta sal, cuando está disuelta se tiene un máximo de 0.327 g de Pb por cada litro de disolución.



TE TOCA A TI:
Solubilidad a partir del producto de solubilidad

Calcula la solubilidad en g/L del Mg^{2+} en una disolución saturada de $Mg(OH)_2$, sabiendo que su producto de solubilidad es $K_{ps} = 1.2 \times 10^{-11}$.



EN EQUIPO:
¿Se disuelve?

¿Es posible disolver 0.7g de $PbCl_2$, en 100mL de agua? Para este compuesto, $K_{ps} = 2.4 \times 10^{-4}$.

¿Es posible disolver 2.0g de $PbCl_2$, en 100 mL de agua?



DESCÚBRELO TÚ:
Factores que afectan la solubilidad 1

¿Qué tipo de iones disminuyen la solubilidad de las sales poco solubles?

Material
- $PbCl_2$ 0.1g/100mL
- $NaNO_3$ 1M
- NaCl 1M
- 3 vasos de precipitados
- Probeta de 50mL

Procedimiento
Coloca en cada uno de dos vasos de precipitados, 50mL de la disolución de $PbCl_2$. Al primer vaso agrega 50mL de $NaNO_3$ 1M. Al segundo, agrega 50mL de NaCl 1M. Registra tus observaciones.

¿Qué tipo de iones disminuyen la solubilidad de las sales poco solubles?

CAPÍTULO 17

DESCÚBRELO TÚ:
Factores que afectan la solubilidad 2

¿Qué tipo de sales poco solubles pueden disolverse agregando ácido?

Material

- CaF_2
- $CaCO_3$
- $Ca(OH)_2$
- $Ca_3(PO_4)_2$
- HCl 1M
- 4 vasos de precipitados
- Probeta

Procedimiento

Con cada una de las sales de calcio prepara una mezcla compuesta de 0.005 moles de la sal y 50 mL de agua.

A cada una de estas mezclas añade poco a poco y con agitación constante hasta 20ml de HCl 1M hasta observar un cambio.

Anota tus observaciones.

¿Qué tipo de sales poco solubles pueden disolverse agregando ácido?

Factores que afectan la solubilidad

Como normalmente no se tiene a una de estas sales poco solubles en agua pura, sino que suele haber otras especies químicas en la disolución, la solubilidad de dicha sal puede verse modificada sustancialmente debido a la presencia de estas otras especies que pueden dar lugar a diversas reacciones paralelas que modifican el equilibrio de solubilidad. En esta sección analizaremos solamente dos de estos efectos: el efecto de un ion común y el efecto del pH.

El efecto del ion común

Consideremos una disolución saturada de fluoruro de calcio, CaF_2, en la cual se ha establecido el equilibrio:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.0\times10^{-11}$$

Tomando en cuenta que por cada ion Ca^{2+}, hay dos iones F^-, o lo que es lo mismo, que la concentración del ion fluoruro es el doble de la concentración del ion Ca^{2+},

$$[F^-] = 2\,[Ca^{2+}]$$

la solubilidad del ion Ca^{2+} es entonces:

$$[Ca^{2+}]\{2[Ca^{2+}]\}^2 = K_{ps} = 4.0\times10^{-11} = 4[Ca^{2+}]^3$$

Despejándola de esta igualdad, la concentración de Ca^{2+} en esa disolución es 2.16×10^{-4} M. Ahora analicemos, ¿qué pasará si a esta disolución le agrego un poco de la sal NaF, que es muy soluble en agua?

La ley de acción de masas (capítulo 10) nos dice que si aumenta la concentración de los productos, el equilibrio tenderá a desplazarse hacia los reactivos. En esta reacción entonces, un aumento en la concentración de fluoruros, desplazará el equilibrio hacia la precipitación del CaF_2

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

Se forma más precipitado $\longleftarrow$ si aumenta la concentración de fluoruros.

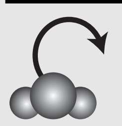
Calculemos cuál será la concentración de Ca^{2+} si a la disolución saturada de CaF_2 le agregamos fluoruro de sodio de modo que la concentración total de fluoruro sea ahora 0.1M.

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.0 \times 10^{-11}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{[F^-]^2} = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{[10^{-1}]^2} = 4.0 \times 10^{-9}$$

Lo que quiere decir que la concentración de Ca^{2+} en presencia de NaF 0.1M, es 53,500 veces menor que en agua pura. (2.16×10^{-4} M / 4.0×10^{-9} M = 53,500).

Esto es lo que se conoce como el efecto del ion común, que consiste en el desplazamiento de los equilibrios causado por la adición de un compuesto que tiene un ion en común con las sustancias precipitables. En este caso, el ion común, F^-, se utiliza para disminuir la solubilidad del CaF_2.



TE TOCA A TI:
Efecto del ion común

Calcula la solubilidad del ion Ag^+ en un litro de disolución saturada de AgCl a la que se le han añadido 10 gramos de NaCl.

El efecto del pH

En muchos casos, los aniones que conforman una sal poco soluble tienen características marcadamente básicas, es decir, tienen una gran afinidad por el H^+. El ejemplo más sencillo de esta situación lo constituyen los hidróxidos. El ion OH^- forma sustancias poco solubles con todos los iones metálicos excepto los de la familia 1. Veamos el ejemplo del $Cu(OH)_2$

$$Cu(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 2\,OH^-\,(ac) \qquad K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 2.2\times10^{-20}$$

Esto significa que el ion Cu^{2+} tenderá a precipitar como hidróxido al encontrarse en un medio abundante en iones OH^-, es decir, alcalino. Sin embargo, la ley de acción de masas nos dice que si disminuye la concentración de alguno de los productos, el equilibrio de desplazará hacia la derecha. En este caso particular, la adición de H^+ al medio elimina los OH^-, formando agua, lo que hace aumentar la concentración de Cu^{2+}(ac) en la disolución.

Calculemos cuál sería la solubilidad molar del Cu^{2+} en una disolución saturada de $Cu(OH)_2$ en agua pura, y comparémosla con su solubilidad en un medio amortiguado a pH = 7 y uno a pH = 5.

Como en agua pura por cada ion Cu^{2+} disuelto, hay dos iones OH^-, la concentración de OH^- es el doble de la de Cu^{2+}, es decir

$$[OH-] = 2[Cu^{2+}]$$

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = [Cu^{2+}]\,\{2[Cu^{2+}]\}^2 = 2.2 \times 10^{-20}$$

De modo que, despejándola de la ecuación anterior, en agua pura la solubilidad del $[Cu^{2+}] = 1.76545 \times 10^{-7}$M. Si tenemos un valor fijo de pH = 7,

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\text{ M}$$

podemos sustituir este valor en la expresión del producto de solubilidad y despejar $[Cu^{2+}]$

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20} = [Cu^{2+}][10^{-7}]^2$$

$$[Cu^{2+}] = 2.2 \times 10^{-6} M$$

Si ahora hacemos pH = 5,

$$[H^+] = 10^{-5}\ M$$

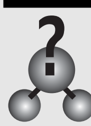
y por lo tanto

$$[OH^-] = 10^{-9}\ M$$

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20} = [Cu^{2+}][10^{-9}]^2$$

$$[Cu^{2+}] = 2.2 \times 10^{-2}\ M$$

Esto quiere decir que a pH = 5 la solubilidad del Cu^{2+} es diez mil veces mayor que a pH = 7.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

pH de precipitación de un hidróxido

¿Cuál será el valor de pH al que iniciará la precipitación del $Cu(OH)_2$, en una disolución de $Cu(NO_3)_2$ 0.1M? $K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20}$

Este valor de K_{ps} nos dice que cuando

$$[Cu^{2+}][OH^-]^2 < 2.2 \times 10^{22}$$

no habrá formación de precipitado, y que éste se empezará a formar cuando el producto $[Cu^{2+}][OH^-]^2$ alcance este valor.

Para el caso que nos ocupa, en el que $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-1}M$, podemos calcular el valor de $[OH^-]$ a partir del valor de K_{ps}

$$K_{ps} = 2.2 \times 10^{-20} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-1}[OH^-]^2$$

Y despejando,

$$[OH^-] = 4.69 \times 10^{-10}\ M$$

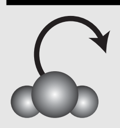
Recordemos que

$$[OH^-][H^-] = 10^{-14}$$

De donde

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4.69 \times 10^{-10}} = 2.132 \times 10^{-5} M$$

Es decir, una disolución 0.1 M de Cu^{2+} empezará a precipitar como $Cu(OH)_2$, a partir de pH = 4.67.



TE TOCA A TI:

pH de precipitación

¿Cuál será el valor de pH al que iniciará la precipitación del $Mg(OH)_2$, en una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 0.01 M, $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$.

Un ejemplo muy importante de estos casos, en los que el pH modifica de manera importante la solubilidad de las sustancias, es el de los carbonatos, como el carbonato de calcio, $CaCO_3$, principal constituyente de la piedra caliza, que forma gran parte de la corteza terrestre. Esta sal tiene un producto de solubilidad de 8.7×10^{-9}, es decir

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-} (ac) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 8.7 \times 10^{-9}$$



Figura 17.7
Los corales marinos están compuestos de carbonato de calcio, el cual se ve afectado si el pH del agua cambia. Ésta es una razón de preocupación por la sobrevivencia de estos corales en el mar.

El ion carbonato que se disuelve en muy pequeñas cantidades en el agua, participa a su vez con ella en un equilibrio ácido-base, formando el ion bicarbonato:

$$CO_3^{2-}\,(ac) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$$

El ion bicarbonato, también es una base, y como tal, reacciona con el agua para formar ácido carbónico H_2CO_3, que inmediatamente se descompone en H_2O y el gas CO_2 que se desprende:

$$HCO_3^-\,(ac) + H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2(g) + OH^-(ac)$$

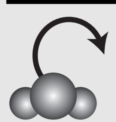
Según la ley de acción de masas, será posible desplazar a estos dos últimos equilibrios hacia la derecha, si disminuye la concentración de alguno de los productos. Una manera de conseguir esto es agregando H^+, puesto que éste reaccionará con el OH^- formando agua. Así, al disminuir la concentración de OH^-, estos dos equilibrios se desplazarán hacia la derecha, disminuyendo la concentración original de CO_3^{2-}.

Pero recordemos que el CO_3^{2-} (ac) proviene del equilibrio de disolución del $CaCO_3$ (s)

$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

Si disminuye la concentración de CO_3^{2-}(ac), por la adición de un ácido, este equilibrio se desplazará también a la derecha, favoreciendo la solubilización del $CaCO_3$. (Ver figura 17.7





TE TOCA A TI:
Solubilidad y pH

¿Cuáles de las siguientes sustancias son más solubles en medio ácido que en medio básico?

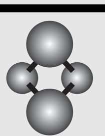
$Ni(OH)_2$, AgCl, $MgCO_3$, PbI_2, $Ca_3(PO_4)_2$.

Escribe la reacción de solubilización en medio ácido, para las sustancias en las que ésta se lleve a cabo.



EN LA RED:
El pH y los cultivos

Haz una investigación sobre los cationes metálicos necesarios para el crecimiento apropiado de las plantas. Señala cuáles de ellos son más susceptibles de precipitar si el pH es demasiado alto. Escribe las fórmulas de las especies insolubles que se formarían en cada caso.

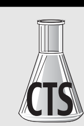


EN EQUIPO:
El efecto del ion común y del pH

Forma equipos de 4 personas para la discusión. El problema es el siguiente:

En este capítulo estudiamos que hay dos causas que afectan la solubilidad de las sales iónicas en agua: la presencia de un ion común y el pH. Para algunos casos particulares, ambas causas se podrían unificar en una sola.

Discute con tus compañeros para qué tipo especial de compuestos se pueden unificar el efecto del ion común y el del pH en la solubilidad.



CTS Salud:

Solubilidad, acidez y caries dental

Nuestros dientes están formados principalmente por un mineral conocido como hidroxiapatita, cuya fórmula es $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Esta sustancia, aunque es muy poco soluble en agua, tiende a disolverse en medio ácido, ya que contiene iones PO_4^{3-} y OH^-, que son bases de Brönsted con gran afinidad por el H^+. La reacción de disolución de la hidroxiapatita es la siguiente:

$$Ca_5(PO_4)_3(OH)(s) + 4H^+(ac) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(ac) + 3HPO_4^{2-}(ac) + H_2O$$

Aunque el pH normal de la saliva es cercano a la neutralidad, la presencia de azúcares puede causar un aumento considerable en la acidez del medio. Esto se debe a que las bacterias presentes en nuestra boca, fermentan estos azúcares, generando sustancias ácidas.

Durante la primera mitad del siglo XX, en el estado de Colorado en los Estados Unidos se realizaron estudios para encontrar la causa de la baja incidencia de caries entre los pobladores de la región. Una vez que se determinó que el fluoruro disuelto en el agua potable era la causa, se promovió que éste fuera añadido al agua potable a nivel mundial. En la actualidad la concentración de fluoruro recomendada para los depósitos de agua potable es de 1mg/L.

El ion fluoruro sustituye al ion OH^- en la hidroxiapatita, formando la fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3(F)$, que es mucho menos soluble en medio ácido, puesto que el F^- es una base de Brönsted mucho más débil que el OH^-.



Figura 17.8
Cuando éramos niños perdimos los dientes primarios o "de leche" y adquirimos los dientes permanentes que nos van a acompañar durante toda la vida.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Escribe la expresión para la constante del producto de solubilidad de las siguientes sales:

a) AgOH
b) $HgBr_2$
c) Tl_2SO_4
d) $BaCO_3$
e) Fe_2S_3
f) Hg_2Cl_2
g) $PbSO_4$
h) Ca(oxalato)

2. Considera disoluciones saturadas de las siguientes sales. Encuentra en cada caso, el valor de "x" que da la relación entre la concentración al equilibrio del catión y la del anión.

a) $BaSO_4$, $[Ba^{2+}] = x\,[SO_4^{2-}]$
b) $HgBr_2$, $[Hg^{2+}] = x\,[Br^-]$
c) MgF_2, $[F^-] = x\,[Mg^{+2}]$

d) Ag_2SO_4, $[Ag^+] = x\ [SO_4^{2-}]$
e) $Mg_3(AsO_4)_2$, $[AsO_4^{3-}] = x\ [Mg^{2+}]$
f) $Al(OH)_3$, $[OH^-] = x\ [Al^{3+}]$

3. Los productos de solubilidad para las sales del problema 2, son:

	$BaSO_4$	$HgBr_2$	MgF_2	Ag_2SO_4	$Mg_3(AsO_4)_2$	$Al(OH)_3$
$K_{ps} =$	1.1×10^{-10}	1.25×10^{-19}	7.1×10^{-9}	1.4×10^{-5}	2×10^{-20}	1.8×10^{-33}

Para cada compuesto, calcular la concentración al equilibrio para cada uno de sus iones.

4. Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad para el sulfuro de manganeso (II), sabiendo que después de mezclar este sólido con agua y agitar hasta alcanzar el equilibrio, la concentración de manganeso es 1.732×10^{-7} M.

5. Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad para el fluoruro de plomo PbF_2, sabiendo que después de mezclar este sólido con agua y agitar hasta alcanzar el equilibrio, la concentración de plomo es de 2.1722×10^{-3} M.

6. Calcula la solubilidad del Pb^{2+} y la del Cl^- en una disolución saturada de $PbCl_2$.

7. Calcula la solubilidad del ion Pb^{2+} en un litro de disolución saturada de $PbCl_2$ a la que se han añadido 25 gramos de NaCl.

8. Calcula la solubilidad del ion Cl^- en un litro de disolución saturada de $PbCl_2$ a la que se han añadido 25 gramos de $Pb(NO_3)_2$, que es soluble en agua.

9. A partir del producto de solubilidad, calcula la solubilidad del $Zn(OH)_2$ en agua pura. Calcula después su solubilidad molar en un medio amortiguador de pH = 9 y uno de pH = 7.

10. Calcula el pH de precipitación del $Fe(OH)_3$, sabiendo que su producto de solubilidad es $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-36}$.

BIBLIOGRAFÍA

Brown, T.L., LeMay, H.R. Jr., Bursten, B.E., *Química. La Ciencia Central*, Séptima edición, Pearson Ed. 1998.

Chang, R., *Química*, McGraw Hill Interamericana, México, 1992.

http://www.gumshield.com/history/flouride.html

http://www.medigraphic.com/pdfs/adm/od-2001/od015i.pdf

CAPÍTULO 18



Oxidación y reducción

TEMARIO



CON ESCEPTICISMO: ¿Oxidación, aliado o enemigo?

Seguramente has dicho más de una vez "¡...está oxidado...!" refiriéndote despectivamente a algún objeto metálico que se encontraba listo para ir a la basura, cubierto de herrumbre. También es muy probable que alguna vez hayas tirado al drenaje un vaso de leche o de jugo, porque "estaba echado a perder", cuando lo que pasó era que las moléculas de azúcar se oxidaron. Por otro lado, en el actual afán por alargar la juventud, los comerciantes nos ofrecen desde suplementos alimenticios hasta cremas de belleza, con "anti-oxidantes".

A juzgar por todo esto, la oxidación parece ser, al menos, una molestia y tal vez hasta la causa misma de la vejez y por consiguiente, de la muerte.

¿Debemos entonces enfocar todos los esfuerzos de la tecnología a combatir la oxidación y sus efectos?

Ahora piensa en esto, ¿habrá reacciones de oxidación benéficas? ¿qué tal la reacción que se da al encender la estufa de gas en la cocina de tu casa? ¿o la que se da en el motor del auto o del autobús que te transporta todos los días?

En estas dos reacciones, el combustible que nos da la energía es el gas o la gasolina, pero para la reacción química mediante la cual la energía se desprende, el oxígeno es un reactivo indispensable. Los combustibles se oxidan, y estas reacciones de combustión se han vuelto indispensables para la vida moderna.

Y, ¿qué tan importante es el oxígeno para la vida?

Podemos sobrevivir sin alimento por varios días, y sin agua por varios días, pero sin oxígeno encontramos la muerte en unos cuantos minutos. ¿Qué hace el oxígeno en nuestro cuerpo? ¿A dónde lo lleva la sangre al recorrer todos nuestros tejidos? ¿Qué hace el oxígeno dentro de una célula?

La vida es un conjunto enorme de reacciones químicas, perfectamente acopladas entre sí. Por ejemplo, para que uno de tus dedos meñiques pueda moverse un milímetro, es necesario, entre muchas otras co-

sas, que las moléculas de proteína agrupadas en fibras que conforman los músculos, cambien ligeramente su estructura, de modo que la fibra entera se contraiga.

Lo mismo sucede con las fibras del músculo cardíaco, en cada latido del corazón. Este ligerísimo movimiento sería imposible sin un mecanismo que suministre la energía química necesaria para realizar este trabajo mecánico. Esa energía química proviene de la ruptura de un enlace fosfato de las moléculas de adenosín trifosfato (ATP) (ver figura 18.1).

El ATP fue sintetizado gracias a la energía liberada nada menos que por la oxidación de la glucosa, que posiblemente provenía de las galletas que comiste en el desayuno.

Así que, ¿cómo ves, la oxidación es buena o es mala?

Figura 18.1
a) La pérdida de un grupo fosfato por parte del adenosín trifosfato (ATP) es la fuente de energía de los seres vivos.
b) El producto obtenido se conoce con el nombre de adenosín difosfato (ADP).



DEL PASADO: **El flogisto**

A principios del siglo XVII seguía prevaleciendo la idea que Aristóteles había concebido dos mil años antes: todo lo existente estaba compuesto por cuatro elementos, tierra, fuego, agua y aire.

En 1669, un médico alemán de nombre Johan Becher, propuso la teoría de los *cinco* elementos, basado en la observación de que durante la combustión, algo se quema, algo destila y algo más ni destila ni se quema. Los elementos de Becher eran entonces: agua, aire y tres tipos de sólidos o tierras, que correspondían a tres tipos de respuesta a la combustión.

La primera era la tierra vítrea, que era resistente al fuego, correspondiente al residuo inerte. La segunda era la tierra combustible, o grasosa, que era lo que se quemaba. Y por último, la tierra fluida, que era lo que destilaba.

Esta teoría no aportaba mayor cosa y atrajo muy poca atención, hasta que un discípulo de Becher, llamado Georg Stahl, la reformuló, dándole a esa tierra combustible el nombre de *flogisto*. Con esta base intentó explicar la combustión de la materia orgánica, la obtención de los metales mediante la fundición y la descomposición de la piedra caliza ($CaCO_3$) para producir CaO, o cal viva; tres reacciones de gran importancia económica.

Dado que la combustión siempre había sido considerada una descomposición, Stahl propuso que lo que se perdía durante la combustión era el flogisto, el cual era considerado como una sustancia real que se transfería de un material a otro. En la fundición, un mineral que se llevaba al fuego junto con carbón, se transformaba en un metal, porque el flogisto se transfería del carbón al mineral. Por otro lado, durante la calcinación, cuando un metal se calentaba en presencia de aire, se convertía en un polvo, o cal, porque había perdido su flogisto. La calcinación y la fundición eran entonces reacciones reversibles de intercambio de flogisto.

La teoría fue todo un éxito, ya que ofrecía explicación razonable a éste y otros fenómenos bien conocidos, y sirvió de apoyo para que varios grandes químicos de la época hicieran importantes descubrimientos.

Sin embargo, había varios problemas con esta teoría...

El más importante fue que al calcinar un metal, la masa aumentaba. ¿Cómo podría esto ser posible si el metal estaba perdiendo flogisto? La primera respuesta fue negar ese aumento, ya que las primitivas balanzas de la época ofrecían poca reproducibilidad. La siguiente respuesta fue asignar al flogisto una masa negativa, de modo que al perder flogisto el metal ganara masa.

Pero la cosa se complicaba al considerar al carbón, que al quemarse generaba una ceniza de masa mucho menor que la original.

El problema no se resolvió hasta que se conoció un poco más acerca de la naturaleza de los gases, y el papel que juegan en la combustión. A principios del siglo XVIII, varios químicos, en distintos países, empezaron a sospechar que el aire no era una sola sustancia, o elemento, como se había asegurado desde la época de Aristóteles.

Curiosamente los dos primeros químicos "neumáticos" (que estudiaron el aire, o mejor dicho, los gases) eran médicos de profesión.

John Black, aisló el dióxido de carbono a partir de la calcinación de la magnesia alba ($MgCO_3$) y lo llamó "aire fijado". Además, hizo el importante descubrimiento de que este gas era el mismo que se desprendía de la fermentación, la respiración y la combustión. Por otro lado, Daniel Rutherford descubrió el nitrógeno, identificándolo como esa parte del aire que no sostiene la vida.

El oxígeno fue descubierto por dos químicos de manera independiente, uno en Inglaterra y el otro en Suecia. El inglés era Joseph Priestley, quien en 1774 aisló el oxígeno separándolo del óxido de mercurio mediante calentamiento, y descubrió que las llamas ardían en él con más intensidad que en el aire común. Lo llamó "aire desflogistado". Murió, treinta años después, siempre fiel a la teoría del flogisto.

Pero un par de años antes que Priestley, un humilde boticario sueco hacía, en sus ratos libres, ingeniosos experimentos relacionados con el aire y la combustión.

Carl Wilhelm Scheele descubrió que sólo aproximadamente una quinta parte del aire es útil para la vida y la combustión y la llamó "aire combustible". Encontró más de una manera de obtener este "aire combustible"; una de ellas, idéntica a la de Priestley, a partir de óxido de mercurio. También aferrado a la teoría del flogisto, explicó la fiereza de la combustión en presencia del "aire combustible" mencionando que éste era tan afín por el flogisto que lo arrancaba de cualquier sustancia y que al arder, el flogisto liberado se unía con el aire combustible en un compuesto tan ligero e invisible que atravesaba la pared de los matraces, de la misma manera que el agua pasa a través de una tela. Ni Priestley ni Scheele, a pesar de sus novedosos experimentos, fueron capaces de comprender lo que sucedía.

Fue el francés Antoine Lavoisier, gracias a la ayuda de un valiosísimo "asistente", con el que repitió cuidadosamente todos los experimentos de sus colegas, que logró aclarar el misterio en el año de 1777. Explicó que tanto la combustión como la calcinación son simplemente la combinación de alguna sustancia con el "aire vital", nombre que él daba al "aire combustible" de Scheele (ver figura 18.2).

Aclaró también que la reducción de una cal (óxido metálico) con carbón no es más que la transferencia de oxígeno de la cal hacia el carbón. Ese "asistente" tan preciado, era la balanza.

Cuando los químicos de la época le interrogaron acerca de las transferencias de flogisto durante sus experimentos, Lavoisier respondió más o menos así:



Figura 18.2
Lavoisier destruyó la teoría del flogisto.

"No sé nada de ningún flogisto, nunca lo he visto, mis balanzas nunca me han dado ni la más mínima insinuación de su existencia. Tomo una sustancia combustible simple como el fósforo, o un metal puro como el estaño, y lo quemo en una retorta cerrada donde no hay nada más que esa sustancia y el más puro aire vital. Como resultado de la combustión tanto la sustancia como el aire vital desaparecen. En ambos casos un nuevo material aparece, en un caso ácido fosfórico y en otro 'moho de estaño'. Al pesar estas nuevas sustancias resulta que su peso es idéntico al de la sustancia original más el peso del aire vital introducido en la retorta. ¿Dónde hace falta el flogisto?".

REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

La palabra *oxidación* se acuñó originalmente para definir a la reacción de combinación de cualquier elemento con el oxígeno, para producir algún óxido. Por ejemplo, cuando el hierro se oxida, se produce herrumbre, que es el óxido de hierro (III), o cuando se quema el carbón, se produce dióxido de carbono:

$$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

La palabra *reducción* se empleó antiguamente para referirse a la eliminación del oxígeno de un óxido, dejando puro al elemento, con una notable reducción de la masa y/o el volumen con respecto al material original. Por ejemplo el cobre, posiblemente el primer metal reducido por el hombre a su forma pura o metálica, puede obtenerse calentando el óxido en presencia de carbón.

$$2CuO + C \longrightarrow 2Cu + CO_2$$

Posteriormente, se asignó el nombre de oxidación al proceso en el cual un elemento perdía electrones y el de reducción a aquel en que un elemento ganaba electrones.

En la actualidad, como ya se vio en el capítulo 5, se dice que un elemento se oxida si aumenta su número de oxidación y que un elemento se reduce si disminuye su número de oxidación.

> Oxidación es una ganancia de oxígeno, o una pérdida de electrones, aumenta el número de oxidación del elemento que se oxida.
> Reducción es una pérdida de oxígeno o una ganancia de electrones, disminuye el número de oxidación del elemento que se reduce.

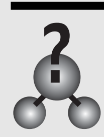
Veamos el ejemplo de la reacción de un metal (Mg) con un no metal (S), ambos en estado elemental:

$$Mg + S \longrightarrow Mg^{2+} + S^{2-}$$

El magnesio perdió dos electrones, lo que causó que su estado de oxidación aumentara, pasando de 0 a 2+, es decir, el magnesio se oxidó. Simultáneamente, el azufre ganó dos electrones y su número de oxidación disminuyó de 0 a 2−; el azufre se redujo.

En una reacción química, nunca puede haber una oxidación sin una reducción y viceversa, la oxidación de un elemento, necesariamente provoca la reducción de algún otro. Por eso decimos que un elemento que se oxida, perdiendo electrones, actúa como reductor, pues a alguna otra especie cede sus electrones. De manera análoga, un elemento que se reduce, ganando electrones, actúa como oxidante, pues toma de otra especie los electrones para reducirse.

> Un elemento que **se oxida**, actúa como **reductor**; es un **donador de electrones.**
> Un elemento que s**e reduce**, actúa como **oxidante**; es un **aceptor de electrones**.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Oxidación y reducción

Considera la siguiente reacción de desplazamiento simple (ver capítulo 5, Tipos de reacciones). ¿Qué elemento se oxida y qué elemento se reduce? ¿Cuál es el oxidante y cuál es el reductor?:

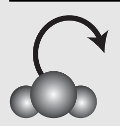
$$Cu(NO_3)_2 + Pb^\circ \longrightarrow Cu^\circ + Pb(NO_3)_2$$

Empecemos por escribir la reacción en su forma iónica:

$$Cu^{2+} + 2NO_3^- + Pb^\circ \longrightarrow Cu^\circ + Pb^{2+} + 2NO_3^-$$

Así, es fácil ver que en el cobre hubo un cambio en el estado de oxidación, que pasó de 2+ a 0, es decir, se redujo, ganando dos electrones.

El plomo, por otro lado, el número de oxidación aumentó de 0 a 2+. El plomo se oxidó pues perdió dos electrones. Podemos decir entonces también que el plomo redujo al cobre o que el cobre oxidó al plomo. Ni el oxígeno ni el nitrógeno participan en este caso en la reacción de oxidorreducción, ya que permanecen formando iones nitrato, sin cambio alguno en sus números de oxidación.



TE TOCA A TI:
Oxidación y reducción

En las siguientes reacciones, determina qué elemento es el que se oxida y qué elemento el que se reduce. Indica cuál juega el papel de oxidante y cuál el papel de reductor.

1. $2K + S \longrightarrow K_2S$

2. $2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$

3. $4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$

4. $2AgNO_3 + Cu^\circ \longrightarrow 2Ag^\circ + Cu(NO_3)_2$

Si nos atenemos a la definición moderna de oxidación y reducción, es decir, a que la primera sucede cuando se eleva el número de oxidación de la especie química y la segunda cuando se reduce dicho número de oxidación, resulta que en ocasiones estos fenómenos de oxidación y reducción no tienen que ver con transferencias reales de electrones.

Por ejemplo, existen reacciones de óxido-reducción en las que los elementos que cambian de estado de oxidación, forman especies moleculares, unidas por enlaces covalentes, sin la presencia de especies con carga neta. Sin embargo, dado que en estas especies moleculares es generalmente posible identificar al elemento más electronegativo, también podemos decir que en este tipo de reacciones hay una transferencia de electrones, aunque es sólo parcial.

Veamos lo que sucede en la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno, ambos en estado elemental:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

Es claro que podemos decir que el hidrógeno se oxidó puesto que se combinó con el oxígeno, y porque incrementó su número de oxidación de 0 a 1+. Pero analicemos lo que sucede con la densidad electrónica alrededor de los átomos de hidrógeno antes y después

Figura 18.3
Figura que representa la distribución equitativa de los electrones en las moléculas de H_2 y O_2 y luego representa el corrimiento de la nube electrónica hacia el oxígeno, con lo cual este átomo gana una carga negativa de 2δ− y el hidrógeno adquiere una carga positiva δ+ en la molécula de agua.

de la reacción. En la molécula de H_2, los dos electrones están repartidos de manera equitativa entre los dos átomos de hidrógeno. Por otro lado, alrededor de los átomos de hidrógeno que forman la molécula de agua, la densidad electrónica es más escasa, ya que ésta se desplaza parcialmente hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo.

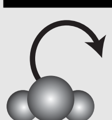
Entonces también consideramos oxidación a una disminución parcial en la densidad electrónica sobre un átomo, y reducción a un aumento parcial.

Veamos otro ejemplo:

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

Para saber quién se oxida y quién se reduce, es necesario saber cuál es el elemento más electronegativo. La electronegatividad del nitrógeno es 3.0 y la del hidrógeno es 2.1. Esto indica que en la molécula de amoniaco, habrá un ligero exceso de densidad de carga negativa sobre el nitrógeno. En cambio, sobre los átomos de hidrógeno de esta molécula, la densidad de carga negativa habrá disminuido, por tanto el nitrógeno se redujo y el hidrógeno se oxidó. Podemos asignar los números de oxidación de la siguiente manera:

$$N_2^0 + 3H_2^0 \longrightarrow 2\,N^{3-}\,H_3^{1+}$$



TE TOCA A TI:
Oxidorreducción en especies moleculares

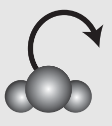
En las siguientes reacciones, identifica al oxidante y al reductor. Asimismo, indica cuál es elemento que se oxida y cuál el que se reduce.

a) $N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2$
b) $4P + 10\,S \longrightarrow P_4S_{10}$
c) $CO + H_2 \longrightarrow HCHO$
d) $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$

Balanceo de reacciones redox

Algunas reacciones redox son muy simples y pueden balancearse por tanteo, pero otras pueden ser muy complicadas para balancearse por este método. Para eso existen métodos para balancear ecuaciones de oxidorreducción, basados en el hecho de que *el número de electrones perdidos en la oxidación debe ser igual al número de electrones ganados en la reducción.*

En el capítulo 5 vimos detalladamente el método del ion-electrón para balancear ecuaciones. Allí te presentamos dos ejemplos resueltos, y una pequeña colección de ejercicios. Te recomendamos que antes de continuar con este capítulo, recuerdes lo estudiado anteriormente.



TE TOCA A TI:
Balanceo de reacciones redox

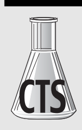
Balancea las siguientes reacciones de oxidorreducción:

1. $Br_2(l) + SO_2(g) \longrightarrow Br^- + SO_4^{2-}$ (en medio ácido)

2. $C_2O_4^{2-}(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + CO_2(g)$ (en medio ácido)

3. $Cl_2(g) \longrightarrow ClO_3^-(ac) + Cl^-(ac)$ (en medio básico)

4. $MnO_4^-(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + NO_3^-(ac)$ (en medio básico)



CTS Tecnológico: **Fotografía**

El proceso de la fotografía tradicional depende por completo de la química, en particular de algunas reacciones de oxidorreducción. La película fotográfica *blanco y negro* consiste de una hoja de plástico transparente con una delgada capa de una emulsión de gelatina. En esta emulsión hay unos pequeñísimos cristales (conocidos entre los fotógrafos como "granos") de bromuro de plata, AgBr.

El bromuro de plata es un sólido insoluble en agua, de color blanco amarillento, mientras que la plata metálica, cuando está en forma de polvo fino, es de color negro. La reacción que produce la imagen es la de la reducción del bromuro de plata a plata metálica.

Por otro lado, la luz juega un papel muy importante, pues al incidir sobre los pequeños cristales de AgBr, "activa" a los iones plata. Esta activación no es visible al ojo humano, sólo hace a los iones plata más susceptibles a reaccionar con algún reductor. La reacción redox se llevará a cabo en el proceso de revelado. Éste debe llevarse a cabo en completa oscuridad, pues no deben activarse más iones Ag^+ que los que se activaron al momento de tomar la foto.

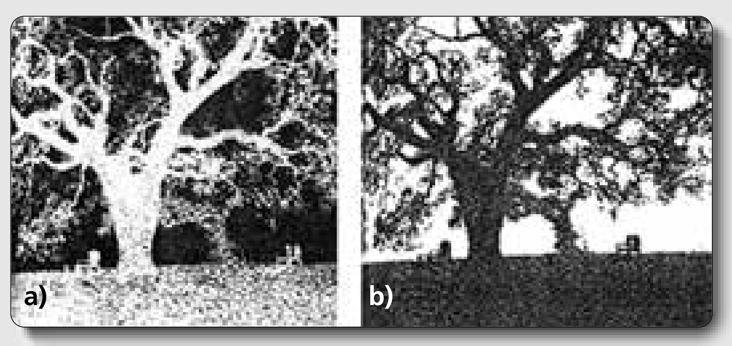


Figura 18.4a
En la fotografía todo son reacciones redox.

En el cuarto oscuro, la película expuesta se coloca en una disolución reveladora, que contiene hidroquinona, que es un reductor. La hidroquinona reacciona únicamente con los iones Ag^+ activados por la luz, para producir quinona y Ag°, que produce la coloración negra.

En las partes en las que la película ha recibido más luz, se producen más átomos de plata metálica, y son las que se verán más oscuras. Por esto, las partes más claras que se fotografían, se ven más oscuras en lo que conocemos como el "*negativo*".

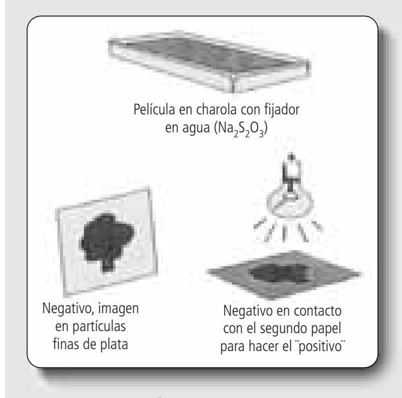


Figura 18.4b

Si se deja a la hidroquinona en contacto con los granos de AgBr sin activar, con el tiempo lograría reaccionar, produciendo plata metálica y oscureciendo la fotografía completa. Por esta razón se eliminan los restos de AgBr, mediante una disolución conocida como fijadora, que contiene tiosulfato de sodio, cuya acción es simplemente la de formar con los iones Ag^+, una sal compleja, soluble en agua, lo que permite eliminarlos fácilmente.

$$AgBr(s) + 2\,Na_2S_2O_3(ac) \longrightarrow NaBr(ac) + Na_3Ag(S_2O_3)_2\,(ac)$$

El siguiente paso es obtener la impresión, o "*positivo*", que será ya una foto como las que conocemos (ver figura 18.4). Esto se logra haciendo pasar luz por la película ya revelada y que incida sobre una hoja de papel fotográfico. Este papel también está recubierto de una emulsión de AgBr. Así, la mayor cantidad de luz pasa por las regiones más claras del negativo, produciendo mayor oscuridad sobre el papel. Y de la misma forma, pasa muy poca luz a través de las regiones más oscuras del negativo, dejando el papel menos oscurecido. Posteriormente se debe llevar a cabo sobre este papel, un proceso semejante al revelado de la película, para obtener finalmente la fotografía.

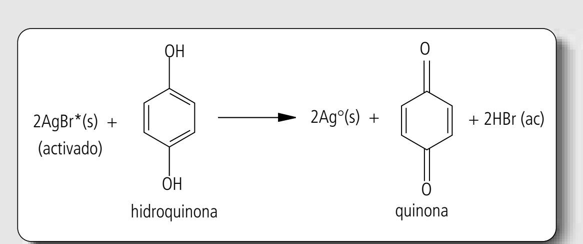
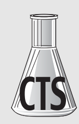


Figura 18.5
Reacción química durante el revelado de una fotografía.



CTS Materiales: Lentes fotocrómicos

¿Alguna vez te has preguntado cómo funcionan esos lentes que se oscurecen al estar expuestos a la luz del sol y se aclaran estando en interiores?

Pues funcionan precisamente gracias a una reacción de oxidorreducción. El vidrio, está hecho de polisilicatos que son transparentes a la luz visible. En este tipo de lentes, se añade cloruro de plata (AgCl) y cloruro de cobre (I), (CuCl) durante la fabricación del vidrio, cuando éste se encuentra fundido. De esta manera, los pequeños cristales de AgCl y CuCl, quedan distribuidos uniformemente entre los silicatos. El cloruro de plata, de manera semejante al bromuro de plata empleado en fotografía, es excitado por la luz visible, haciéndolo susceptible a sufrir la siguiente reacción de oxidorreducción interna:

$Cl^- \longrightarrow Cl^\circ + e^-$ el cloruro se oxida a cloro elemental

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^\circ$ el catión plata se reduce a plata metálica

Los átomos de plata metálica forman pequeños cúmulos que producen la coloración oscura en el vidrio. Este proceso es casi instantáneo y el grado de oscurecimiento depende de la intensidad de la luz recibida.

Pero este proceso no sería útil si no fuera reversible. La presencia de los iones Cu revierte el proceso de oscurecimiento de la siguiente manera:

$$Cl^\circ + Cu^{1+} \longrightarrow Cu^{2+} + Cl^-$$

El cloro elemental oxida al Cu^{1+} a Cu^{2+}, reduciéndose a cloruro. De esta manera los átomos de cloro ya no pueden escaparse del material en forma gaseosa. Por otro lado los iones Cu^{2+} oxidan de nuevo a la plata metálica

$$Cu^{2+} + Ag^\circ \longrightarrow Cu^+ + Ag^+$$

De esta manera, los lentes se vuelven transparentes de nuevo, hasta que sean expuestos nuevamente a la luz (ver figura 18.6).



Figura 18.6 Los lentes fotocrómicos se oscurecen al estar expuestos a la luz.

Electroquímica

Como ya se vio en el capítulo 8, hay reacciones químicas que se llevan a cabo espontáneamente, y liberan energía. Si esta energía se manifiesta en forma de calor, este calor puede aprovecharse, por ejemplo para cocinar. En el caso de las reacciones de oxidorreducción, en las que sí hay un flujo de electrones neto desde los reductores hacia los oxidantes, es posible aprovechar la energía que se libera, en forma de energía eléctrica.

A cualquier dispositivo que convierte la energía química de una reacción redox en energía eléctrica, o viceversa, se le llama **celda electroquímica**.

La primera celda electroquímica fue inventada en el año 1800 por el físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), y podía generar una corriente directa a partir de una reacción redox (ver figura 18.7).

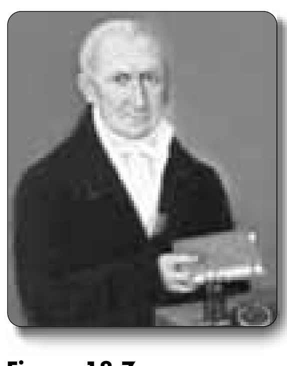


Figura 18.7
La primera celda electroquímica fue inventada por el físico italiano Alessandro Volta, y generaba una corriente eléctrica directa, a partir de una reacción redox.

Un concepto útil para comprender el funcionamiento de las celdas voltaicas, es el de semicelda. Una **semicelda** es una parte de la celda voltaica, donde ocurre solamente una de las reacciones, ya sea la oxidación o la reducción. Una semicelda consiste de un par reductor/oxidante, que comúnmente es un trozo de metal sumergido en una disolución de sus iones.

En una celda voltaica típica, una de las semiceldas está constituida por una barra de cinc sumergida en una disolución de $ZnSO_4$, y la otra semicelda lleva una barra de cobre sumergida en una disolución de $CuSO_4$. Las dos semiceldas se encuentran separadas, pero conectadas a través de un puente salino. Este puente salino es un tubo que contiene una disolución conductora, como se muestra en la figura 18.8.

> Una **celda voltaica** es una celda electroquímica que convierte a la energía química de una reacción espontánea, en energía eléctrica.

Este puente es imprescindible. Impide que las disoluciones se mezclen por completo, pero permite el flujo de iones y por tanto, de la corriente eléctrica. En la semicelda de reducción por cada ion Cu^{2+} que se reduce a Cu° desaparecen dos cargas positivas, por lo que para que se mantenga la electroneutralidad en la disolución, tendrán que desaparecer dos cargas negativas, lo que se logra con la migración de un ion SO_4^{2-} a través del puente salino. En la semicelda de oxidación, por cada ion Zn^{2+} que se genera, migra hacia ella un ion SO_4^{2-} para que la disolución se mantenga eléctricamente neutra. Un alambre conductor en el exterior, lleva los electrones del cinc hacia el cobre. Si se conecta un foco en este circuito, éste se encenderá. La energía eléctrica proviene de la reacción redox espontánea entre el Zn metálico que se oxida, y los iones Cu^{2+} que se reducen. Esta energía también puede medirse utilizando un voltímetro.

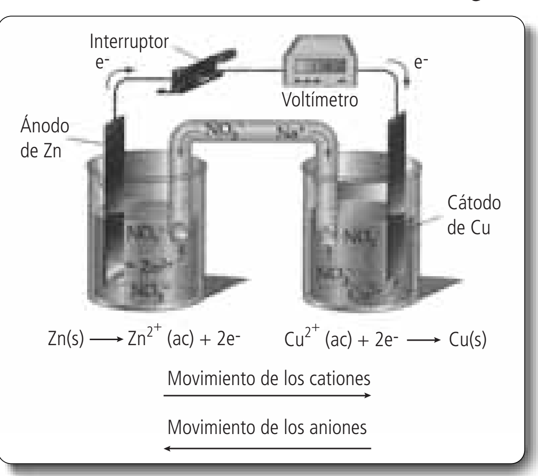


Figura 18.8
Celda voltaica que emplea un puente salino para completar el circuito.

A las barras metálicas en una celda voltaica, se les llaman **electrodos**. Por definición, el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación, se llama **ánodo**, y el electrodo en el que se lleva a cabo la reducción recibe el nombre de **cátodo**.

Un truco nemotécnico para no olvidar esta definición, es notar que la palabra "ánodo" y la palabra "oxidación", ambas empiezan con una vocal, mientras que las palabras "cátodo" y "reducción" ambas empiezan con consonante.

> El electrodo donde se lleva a cabo la **oxidación** se llama **ánodo**.
> El electrodo donde se lleva a cabo la **reducción** se llama **cátodo**.

Fuerza Electro Motriz (FEM) de una celda

¿Te has puesto a pensar por qué en la celda electroquímica que acabamos de describir, los electrones fluyen de manera espontánea precisamente desde el cinc hacia el cobre y no al revés? ¿Podríamos pensar que hay una especie de fuerza que atrae a los electrones, de manera análoga a la fuerza de gravedad, ésa que atrae a los objetos hacia el centro de la Tierra, haciéndolos caer?

Decimos que los objetos caen porque tienen una tendencia natural a pasar de estados (o lugares) con alta energía potencial, a estados (o lugares) con menor energía potencial. Además sabemos que entre mayor sea la diferencia de energía potencial entre su posición inicial y su posición final, mayor será la energía con la que un cuerpo choque contra el piso.

De manera semejante, se dice que las cargas eléctricas fluyen hacia donde haya una menor energía potencial eléctrica. Entonces la energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo, puesto que en ese sentido fluyen por el alambre.

La diferencia de energía potencial por carga eléctrica (la *diferencia de potencial*) entre los dos electrodos se mide en voltios. Por definición, un voltio (V) es la diferencia de potencial que se necesita para impartir 1 Joule de energía a una carga de 1 Coulombio.

$$1V = \frac{1\text{J}}{1\text{C}}$$

Como la diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda proporciona la fuerza motriz que hace moverse a los electrones a través del circuito externo, a esta diferencia de potencial se le llama *fuerza electromotriz*, o *fem.*

A esta fuerza electromotriz, se le conoce como potencial de la celda y se le denota E_{celda}. Por convención, si la reacción electroquímica se lleva a cabo de manera espontánea, el potencial de celda es positivo.

> A la diferencia de potencial entre los electrodos, se le llama **fuerza electromotriz o potencial de celda.**

Qué tan grande o qué tan pequeño sea el valor de la fuerza electromotriz dependerá, fundamentalmente, como veremos un poco más adelante, de la naturaleza química de las especies que reaccionan.



DESCÚBRELO TÚ:
Potenciales de celda

> ¿Cuál de estas parejas de metales genera más energía en una celda electroquímica?

Material

- Un trozo de lámina de cada uno de los siguientes metales: Cobre, zinc, magnesio
- Lija de papel
- Cables y "caimanes"
- Voltímetro
- 3 vasos de precipitados de 100mL
- Tiras de papel filtro de 15 cm × 1 cm, aproximadamente.
- 50mL de disolución 1M de cada una de los siguientes cationes: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} (pueden ser de cualquier anión, siempre y cuando la sal sea suficientemente soluble)
- KCl 1M

Procedimiento

1. Elige una pareja de metales, digamos el Zn y el Mg. Llena uno de los vasos de precipitados con la disolución de Zn^{2+} y otro con la disolución de Mg^{2+}. Pule la lámina de cinc y la de magnesio con la lija de papel. Introduce cada lámina en la disolución de su catión correspondiente.
2. Humedece una tira de papel filtro en la disolución de KCl y coloca un extremo dentro de cada disolución.
3. Conecta los cables a las láminas de metal y al voltímetro.
4. Anota la lectura que marque el voltímetro.
5. Repite el procedimiento anterior, con las otras parejas de metales posibles.

> ¿Cuál de estas parejas de metales genera más energía en una celda electroquímica?

Potenciales estándar

Con un voltímetro podemos fácilmente medir la diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo particular, pero con ese valor no podemos conocer el valor del potencial en cada electrodo, el potencial de cada una de las dos semiceldas. Es decir, podemos conocer el valor numérico de la siguiente resta, pero no el valor de cada uno de los términos en ella.

$$E_{celda} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$

Entonces, si no podemos medir un valor particular de potencial para una semicelda, ¿habrá una manera de asignar un valor definido de potencial a todas y cada una de las semiceldas existentes?

Si al menos pudiéramos conocer el valor del potencial para *una* semicelda particular, podríamos combinarla con todas las semiceldas existentes y mediante la resta del valor medido con el valor para esta celda particular con potencial conocido, podríamos determinar el valor de potencial de cada una de todas las semiceldas.

El problema se ha resuelto asignándole, arbitrariamente, el valor de 0 V al potencial de una semicelda particular. La celda particular que se ha elegido, se conoce como el electrodo estándar de hidrógeno. Se eligió esta celda en especial, por involucrar la transformación electroquímica del elemento más sencillo de la tabla periódica. Para poder utilizar a esta celda como referencia, se eligieron unas condiciones especiales, a las que se les llama *condiciones estándar.* En estas condiciones, la temperatura es de 25°C, la concentración de las especies disueltas (en este caso la especie oxidada, H^+) es 1M y la presión de los gases (en este caso la especie reducida, el H_2) es de 1atm.

$$2H^+ \text{ (ac,1M)} + 2e^- \longrightarrow H_2 \text{ (g, 1 atm)} \qquad E^\circ = 0 \text{ V}$$

Como el gas H_2 no es un conductor de la electricidad, a diferencia de las láminas de cobre y cinc empleadas en el ejemplo anterior que sí lo son, para construir físicamente un electrodo de hidrógeno, se utiliza como auxiliar un alambre de platino, que es un excelente conductor, y químicamente inerte. Este alambre de platino está dentro de un tubo de vidrio sellado que contiene H^+ en concentración 1M y H_2 a 1atm de presión. En la figura 18.9 se ve una celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno, conectado a un electrodo estándar de cinc, compuesto por una barra de cinc metálico sumergida en una disolución 1M de Zn^{2+}.

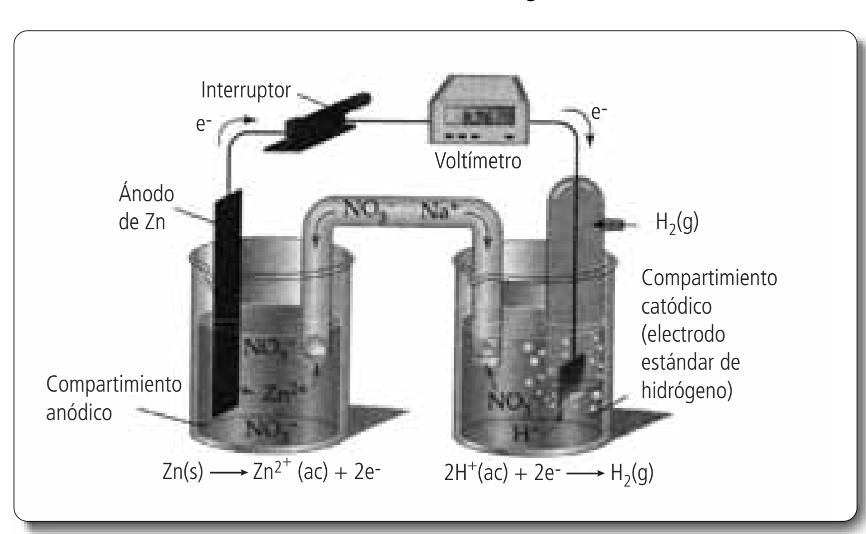


Figura 18.9
Celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno.

Un electrodo se llama **estándar** si la temperatura es de 25°C, la concentración de las especies disueltas es 1M y la presión de los gases es de 1atm.

Si, como en este caso, ambos electrodos están en condiciones estándar, el potencial en cada uno de las semiceldas se le llama potencial estándar para ese par reductor/oxidante, y al potencial de la celda completa, se le llama potencial estándar de celda, $E°_{celda}$, donde el superíndice "°" denota que se trata de semiceldas en condiciones estándar

$$E°\text{celda} = E° \text{ (cátodo)} - E° \text{ (ánodo)}$$

Al conectarse estos dos electrodos *estándar*, el cambio químico que se da de manera espontánea es la oxidación de la placa de Zn° y la reducción de los H^+. Esta reacción la has realizado seguramente tú mismo en el laboratorio, y recordarás que al agregar ácido a un trozo de cinc metálico, éste se disuelve ya que se oxida formando iones Zn^{2+} y se desprende hidrógeno gaseoso, formado a partir de la reducción de los iones H^+

$$2H^+(ac) + Zn^\circ \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Es decir, que como en el electrodo de hidrógeno hay una reducción, éste es, por definición el cátodo, mientras que el electrodo de Zn, donde se lleva a cabo una oxidación, es entonces por definición el ánodo.

Para esta celda, la diferencia de potencial que se registra en el voltímetro es de 0.76V. Usando esta última expresión, y el valor de 0 V que le hemos asignado al potencial estándar para la semicelda de H_2/H^+, podemos conocer el potencial estándar para la semicelda de Zn°/Zn^{2+} (el ánodo).

$$E^\circ(\text{ánodo}) = -0.76\text{V} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn^\circ)$$

Construyamos ahora una celda electroquímica conectando a un electrodo estándar de hidrógeno con una semicelda compuesta por una lámina de Cu° sumergida en una disolución 1M de $CuSO_4$, como se muestra en la figura 18.10.

Al conectar los electrodos de manera semejante a como se hizo en el ejemplo anterior, el voltímetro registra un valor de 0.34V, pero la reacción química que se está llevando a cabo en este caso, es distinta. En el ejemplo anterior, la lámina de cinc disminuía en espesor, debido a que el Zn° se oxidaba pasando a formar iones Zn^{2+} que se disuelven en el agua. Ahora se observa que la lámina de cobre aumenta de espesor, debido a que los iones Cu^{2+} que se encontraban disueltos en su semicelda, se están reduciendo a Cu°, depositándose sobre la placa.

Según la definición, si en la semicelda de Cu°/Cu^{2+} se está llevando a cabo una reducción, esta semicelda es entonces el cátodo. Esto significa que en esta celda electroquímica el ánodo es el electrodo estándar de hidrógeno y que ahí se produce una oxidación de H_2 a H^+

$$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu^\circ(s) \qquad \text{reducción, cátodo.}$$
$$H_2(g) - 2e^- \longrightarrow 2H^+(ac) \qquad \text{oxidación, ánodo.}$$

Una vez que sabemos cuál semicelda es el ánodo y cuál es el cátodo, mediante el valor medido por el voltímetro para esta celda, y recordando que el valor del potencial estándar para el par H_2/H^+ es de 0 V, podemos conocer el valor del potencial estándar para el par Cu°/Cu^{2+}

$$E^\circ_{celda} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo})$$
$$0.34\text{ V} = E^\circ(\text{cátodo}) - 0$$
$$E^\circ(\text{cátodo}) = 0.34\text{V} = E^\circ(Cu^\circ/Cu^{2+})$$

De esta manera es como se han podido determinar los potenciales estándar para una enorme cantidad de pares redox. En la tabla 18.1 te mostramos algunos.

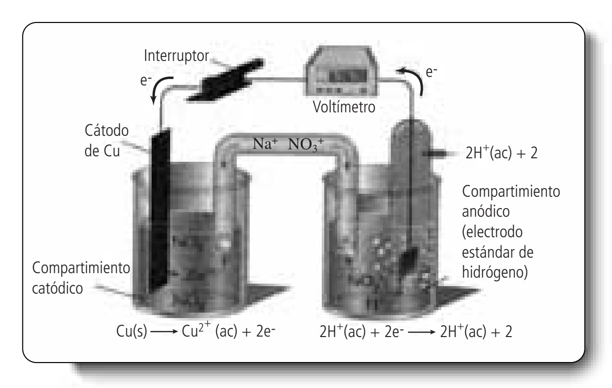
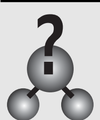


Figura 18.10
Celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno y uno de cobre.

Tabla 18.1
Potenciales estándar para algunos pares redox.

E° (V)	Semirreacción de reducción
2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$
1.51	$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$
1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$
1.33	$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$
1.23	$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
1.20	$Pt^{2+}(ac) + 2e- \longrightarrow Pt°(s)$
1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$
0.96	$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$
0.81	$NO_3^-(ac) + 2H^+(ac) + e^- \longrightarrow NO_2(g) + H_2O$
0.79	$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag°(s)$
0.59	$MnO_4^-(ac) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$
0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$
0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$
0.34	$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu°$
0.0	$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0.13	$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn°(s)$
−0.28	$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni°(s)$
−0.41	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(ac) + H_2(g)$
−0.44	$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe°(s)$
−0.76	$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn°(s)$
−1.66	$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al°(s)$
−2.36	$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg°(s)$
−2.71	$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na°(s)$
−3.05	$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li°(s)$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

FEM de la celda y potenciales estándar

Si se construye una celda electroquímica de modo que un electrodo sea una lámina de cinc metálico sumergido en una disolución 1M de $ZnSO_4$ y el otro una lámina de cobre metálico sumergido en una disolución de $CuSO_4$ 1M, la reacción química que se lleva a cabo es:

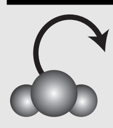
$$Cu^{2+} + Zn° \longrightarrow Cu° + Zn^{2+}$$

1. ¿Cuál electrodo será el ánodo y cuál el cátodo?
2. ¿Cuál de las láminas metálicas aumentará de espesor y cuál disminuirá?
3. ¿Cuál será el valor del potencial que se registre en el voltímetro al conectar los electrodos?

1. Por definición, el electrodo donde hay reducción es el cátodo y el electrodo donde hay oxidación, es el ánodo, por tanto, en este ejemplo, el cátodo es el electrodo de $Cu°/Cu^{2+}$ y el ánodo el de $Zn°/Zn^{2+}$.
2. Como en el cátodo se forma más Cu°, la lámina está aumentando de espesor, mientras que el Zn° se consume, haciendo disminuir el espesor de la lamina de cinc.

3. Utilizando los valores de potencial estándar para estos dos pares reductor/oxidante y la ecuación

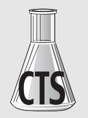
$$E°_{celda} = E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo})$$
$$E°_{celda} = E°(Cu°/Cu^{2+}) - E°(Zn°/Zn^{2+}) = 0.34V - (-0.76V) = 1.1V$$



TE TOCA A TI:
FEM de la celda y potenciales estándar

Considera una celda electroquímica formada por un electrodo estándar de plata y uno de cobre. Utilizando los valores de potencial estándar para estos dos pares (reductor/oxidante) de la tabla 18.1 y sabiendo que el valor de $E°_{celda}$ es positivo para la reacción espontánea,

1. ¿Cuál es la reacción química que se lleva a cabo en la celda?
2. ¿Qué elemento se oxida y cuál se reduce? ¿Cuál es el cátodo y cuál el ánodo?



CTS Salud:
Radicales libres y antioxidantes

A últimas fechas, se habla mucho de los "radicales libres" y su efecto dañino a la salud. Se llama "radical libre" a una especie química en la cual hay un electrón desapareado. Debido a esto, los radicales libres son sumamente reactivos, pues tienen una gran tendencia a ganar o ceder un electrón, aún con mayor facilidad y velocidad que los sistemas de óxido-reducción normales de los tejidos biológicos.

También puede suceder que los radicales libres al reaccionar con una molécula, tomen de ella un electrón convirtiéndola en un radical libre, y así provocar una reacción en cadena, acelerando una cascada de reacciones de radicales libres, rompiendo las membranas celulares, dañando enzimas, interfiriendo con el transporte activo y pasivo, y provocando daños mutagénicos al ADN. Ésta es una de las causas del cáncer. La peroxidación de los lípidos, que forman parte de las membranas endoteliales, causada por el radical superóxido, O_2^-, es una causa de inflamación y arteriosclerosis. Inclusive se piensa que la producción excesiva de pigmentación, que se manifiesta en la piel de las personas mayores como "manchas de la edad", es provocada por el radical superóxido.

¿De dónde provienen estos radicales libres?

Inicialmente, provienen de ese imprescindible oxígeno que respiramos. Actualmente se sabe que una fracción importante, que se ha estimado como entre el dos y el cinco por ciento de todo el oxígeno utilizado en este proceso, en vez de ser reducido por completo para formar agua, se reduce sólo parcialmente para formar un radical libre, el anión superóxido, que es el resultado de la unión de una molécula de oxígeno con un electrón, para dar O_2^-.

En nuestro organismo, existen varias enzimas dedicadas específicamente a protegernos de esta especie maligna. La primera de ellas recibe el nombre de *superóxido dismutasa*, ya que acelera la reacción de dismutación del O_2^-, disminuyendo así su tiempo de vida media y minimizando entonces sus oportunidades de causar daño. Conviene que nos detengamos un poco para aclarar este concepto de la dismutación.

Nota: En general una reacción de dismutación es aquélla en la que una sola especie química genera dos distintas. En el caso particular de las reacciones de oxidorreducción, una reacción de dismutación es aquella en la que una sola especie química da lugar a dos distintas, con diferentes números de oxidación.

En el caso de los sistemas redox, un ejemplo típico es:

$$2Cu^{1+} \longrightarrow Cu^{2+} + Cu^0$$

Para el radical superóxido, la reacción de dismutación da origen a una molécula de oxígeno y a un ion peróxido:

$$2O_2^- \longrightarrow O_2 + O_2^{2-}$$

La superóxido dismutasa (SOD) de los mamíferos tiene en su sitio activo a un átomo de cinc y un átomo de cobre. Éste último cambia entre los estados de oxidación 1^+ y 2^+, provocando la dismutación del radical superóxido mediante el siguiente mecanismo:

$$SOD{-}Cu^{2+} + O_2^- \longrightarrow SOD{-}Cu^{1+} + O_2$$
$$SOD{-}Cu^{1+} + O_2^- + 2H^+ \longrightarrow SOD{-}Cu^{2+} + H_2O_2$$

(El peróxido de hidrógeno que también es dañino, es captado por otras enzimas redox, la catalasa y la peroxidasa, que tienen hierro en su sitio activo).

Debido a esta acción, se ha empezado a estudiar el efecto de la concentración de SOD sobre el envejecimiento. Algunos resultados encontrados hasta la fecha, han revivido el mito del elíxir de la vida, ya que en las especies de mamíferos donde es mayor la longevidad, también es mayor la concentración de SOD en las células. Se ha encontrado que ratones transgénicos, carentes de la enzima, no logran sobrevivir más de unas horas después del nacimiento, y que la introducción de genes humanos que inducen la producción adicional de SOD en moscas de la fruta, provoca un aumento del 40% en su longevidad.

Estos estudios realizados con todo el rigor científico, han desatado sin embargo la oportunista aparición de productos "milagrosos", en forma de cápsulas, ampolletas y hasta cremas faciales que aseguran contener SOD y que prometen encontrar la fuente de la eterna juventud.

Lo que sí es seguro es que la presencia de ciertos iones metálicos, como el cobre, el zinc, el manganeso y el hierro, es indispensable para el funcionamiento de las enzimas antioxidantes, y que la presencia de vitaminas C y E, también nos protegen de la oxidación. Pero todas estas sustancias podemos adquirirlas simplemente con una dieta balanceada, rica en frutas y verduras, como la que trató de inculcarnos mamá.

Oxidantes y reductores

Seguramente conoces "en persona" desde hace tiempo, a la plata metálica. Sin embargo, es probable que nunca hayas visto un trozo de sodio metálico, o que lo hayas visto solamente en una clase o laboratorio de química, tomando muchas precauciones. Si tanto la plata como el sodio son metales, ¿qué es lo que los hace tan distintos?

El sodio se encuentra en la naturaleza únicamente en su forma oxidada, Na^+; en su forma metálica, Na°, es muy inestable, ya que tiende a oxidarse con muchísima facilidad, cediendo su electrón de valencia y reduciendo casi a cualquier especie con la que entre en contacto. Es decir, *el Na° es un reductor muy fuerte.*

De la familia de los halógenos, es posible que conozcas al yodo en estado elemental, ya sea como un sólido cristalino o como sus disoluciones, empleadas como desinfectantes. Sin embargo, es muy poco probable que alguna vez hayas visto, o vayas a ver, al flúor elemental. El F_2, tiene una enorme tendencia a reducirse, para formar F^-, arrancando electrones de cualquier especie con la que entre en contacto, oxidándola. *El F_2 es un oxidante muy fuerte.*

Puedes ver en la tabla 18.1, que la reacción de reducción del F_2 tiene el mayor valor de potencial positivo. Esto quiere decir que el oxidante F_2, lleva a cabo de manera espontánea y con el mayor desprendimiento de energía, la siguiente reacción:

$$F_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2F^-(ac) + 2H^+(ac)$$
$$E°_{celda} = E°(\text{cátodo}) - E°\,(\text{ánodo}) > 0 \text{ para la reacción espontánea}$$
$$E°_{celda} = E°\,(F_2/F^-) - E°\,(H^+/H_2)$$
$$E°_{celda} = 2.87\text{ V} - 0.0\text{ V} = 2.87\text{ V}$$

Los valores de potencial de reducción que le siguen en la tabla 18.1, corresponden a reacciones de reducción de oxidantes muy fuertes, como el permanganato, el cloro, el dicromato o el mismo oxígeno. Conforme disminuye el valor del potencial, disminuye la fuerza del oxidante.

De forma análoga podemos analizar el otro extremo de la tabla 18.1. El valor más negativo lo tiene la reacción de reducción del Li^+. Recordemos que

$E°_{celda}$ = $E°$ (cátodo) – $E°$(ánodo) > 0 para la reacción espontánea
$E°_{celda}$ = 3.05V = 0.0V – (−3.05V)
$E°_{celda}$ = $E°$ (H^+/ H_2)− $E°$ (Li^+/ Li°)= 3.05V

Es decir, la semicelda Li^+/Li° es el ánodo, lo que significa la reacción que se lleva a cabo espontáneamente es:

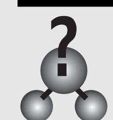
$$Li°(s) + H^+(ac) \longrightarrow Li^+(ac) + H_2(g)$$

Es decir, el litio se oxida, y como lo hace con un gran desprendimiento de energía, es un reductor muy fuerte. Los reductores fuertes tienen valores muy negativos de potencial estándar

Como los oxidantes muy fuertes tienen elevados valores de $E°$ para su correspondiente par red/ox, son capaces de oxidar a todos los reductores para los cuales el $E°$ (red/ox), sea menor.

De manera análoga, como los reductores muy fuertes tienen valores muy negativos para el $E°$ de su par red/ox, son capaces de reducir a todos oxidantes con valor mayor de $E°$ (red/ox).

Apliquemos esto en unos ejemplos:



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Predicción de las reacciones redox

El bromo elemental es un oxidante, con un valor de E°=1.03V para el par Br^-/Br_2, el yodo elemental también lo es, con un valor de E°= 0.54V para I^-/I_2

Pregunta 1. ¿Puede el bromo elemental oxidar a la plata metálica?
Pregunta 2. ¿Puede el yodo elemental oxidar a la plata metálica?

Pregunta 1.

1er paso. Planteemos la reacción de óxido-reducción en cuestión:
$Ag° + Br_2 \longrightarrow Ag^+ + Br^-$
2° paso. Balanceémosla
$2Ag° + Br_2 \longrightarrow 2Ag^+ + 2Br^-$
3er paso. Identifiquemos como cátodo y ánodo a cada una de las semirreacciones o semiceldas:
$Ag° \longrightarrow Ag^+$ oxidación, ánodo
$Br_2 \longrightarrow 2Br^-$ reducción, cátodo
4° paso.- Calculemos el valor del potencial de la celda completa
$E°_{celda}$ = E°(cátodo)− E°(ánodo) = 1.06V – 0.80V = 0.26V
Como 0.26 > 0, esto quiere decir que la reacción, en el sentido que la escribimos, es espontánea. El bromo elemental sí puede oxidar a la plata metálica.

Pregunta 2.

1er Paso.
$Ag° + I_2 \longrightarrow Ag^+ + I^-$
2° Paso:
$2Ag° + I_2 \longrightarrow 2Ag^+ + 2I^-$
3er Paso
$Ag° \longrightarrow Ag^+$ oxidación, ánodo
$I_2 \longrightarrow 2I^-$ reducción, cátodo
4° Paso.- Calculemos el valor del potencial de la celda completa
$E°_{celda}$ = E°(cátodo)− E°(ánodo) = 0.54V – 0.80V = −0.26V

Como $-0.26 < 0$, esto quiere decir que la reacción, en el sentido que la escribimos, NO es espontánea; la reacción que sí es espontánea es la reacción en sentido inverso. El yodo elemental NO puede oxidar a la plata metálica.

Predicción de las reacciones redox

Con base en los conceptos utilizados en el ¿Cómo se resuelve?, existe un sistema que nos permite saber de manera rápida y simple, si una determinada reacción de oxidorreducción se puede llevar a cabo o no.

Muy probablemente te percataste en el ejemplo anterior, de que el valor de $E°$ para el par $Ag°/Ag^+$ es menor que el $E°$ Br^-/Br_2, pero mayor que el $E°$ I^-/I_2. Por esta razón el valor de $E°_{celda}$ fue positivo en el primer caso y negativo en el segundo, lo que nos llevó a saber que la primera oxidación de la plata por el bromo sí es posible, mientras que la oxidación de la plata por el yodo no lo es.

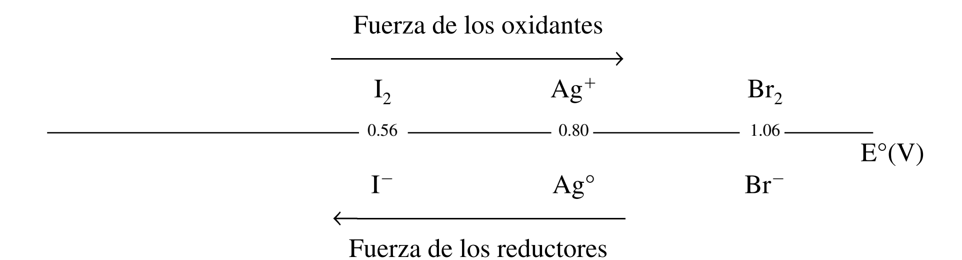
Esto nos permite enunciar una regla general:

> Un oxidante, ox_1 (de un par red_1/ox_1) podrá oxidar a un reductor, red_2 (de otro par (red_2/ox_2), si $E°(red_1/ox_1) > E°(red_2/ox_2)$.

Y de manera análoga:

> Un reductor, red_1 (de un par red_1/ox_1), podrá reducir a un oxidante ox_2 (de otro par red_2/ox_2) si $E°(red_1/ox_1) < E°(red_2/ox_2)$.

Si colocamos a los pares red/ox de nuestro ejemplo sobre una escala de $E°$, con el oxidante arriba y el reductor abajo del eje, tendremos:



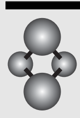
Es decir, entre mayor sea el valor de $E°$ para un par red/ox, más fuerte será el oxidante de ese par y por consiguiente, más débil será el reductor. De manera análoga, entre menor sea el valor de $E°$ para un par red/ox dado, más fuerte será el reductor de ese par, y más débil el oxidante.

Coloquemos algunos pares red/ox más sobre nuestra escala, para que analices algunos otros ejemplos:

Fuerza de los oxidantes →

Na^+	Zn^{2+}	H^+	Cu^{2+}	I_2	Ag^+	HNO_3	Br_2	Pt^{2+}	MnO_4^-	
–2.71	–0.77	0.0	0.34	0.56	0.79	0.96	1.06	1.2	1.51	E°(V)
Na°	Zn°	H_2	Cu°	I^-	Ag°	NO	Br^-	Pt°	Mn^{2+}	

← Fuerza de los reductores



EN EQUIPO:
Predicción de reacciones redox

Responde F o V, justifica tu respuesta:

a). El cobre metálico puede reducir al Ag^+
b). El ácido nítrico oxida al platino
c). El yodo elemental puede oxidar al Mn^{2+}
d). El H^+ oxida al cobre metálico
e). El Na^+ se reduce con Zn°
f). El Cu° se oxida con permanganato
g). El Na° se oxida con cualquiera de los oxidantes en la escala.
h). El hidrógeno elemental reduce al Ag^+
i). El cinc metálico oxida al yodo elemental
j). El platino metálico se oxida con H^+
k). Ninguno de los reductores de la escala se oxida con permanganato

Tendencias periódicas en la oxidación y reducción de los metales

Ahora ya puedes saber con qué oxidante es capaz de reaccionar algún reductor en particular, o viceversa, siempre y cuando conozcas los valores de $E°$ para cada uno de los pares redox involucrados. Sin embargo, sería mucho más interesante poder predecir, con base en sus propiedades estructurales, sin necesidad de contar con una tabla de valores de $E°$, por ejemplo, cuáles sustancias son fáciles de oxidar o de reducir.

Un conjunto muy importante de pares red/ox lo constituyen los metales en su estado de oxidación cero con alguno de sus cationes, $M°/M^{n+}$. En la escala utilizada en el ejemplo anterior, aparecen varios pares redox de este tipo, con valores muy distintos de $E°$, lo que significa que la tendencia de los metales a la oxidación puede ser muy variable, según el metal del que se trate. Si llevas a cabo las actividades propuestas en el siguiente DESCÚBRELO TÚ, empezarás a conocer y comprender las razones de esto.



DESCÚBRELO TÚ:
Oxidación de los metales y propiedades periódicas

¿Cuál de las propiedades periódicas de los elementos, varía igual que su tendencia a oxidarse?

Material

- Un trozo pequeño (por ejemplo, un cubito de 3mm de lado, o una lámina de 5mm de lado) de cada uno de los siguientes metales: sodio, magnesio, plata, estaño y platino
- Gradilla y tubos de ensayo (al menos cinco)
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico 1M
- Ácido nítrico concentrado
- Mechero con manguera
- Pinzas para tubo de ensayo
- Papel pH o indicador universal

Procedimiento

1. Coloca cada uno de los trocitos de metal en un tubo de ensayo limpio y seco. A cada uno de los cinco tubos, añade **con mucho cuidado** aproximadamente un mililitro de agua. Separa el tubo en el que hubo reacción. Intenta escribir la reacción que se llevó a cabo, identificando a los oxidantes y reductores involucrados. Puedes determinar cuál es el gas que se desprende observando lo que sucede cuando le acercas una llama. También puede darte información investigar el pH después de la reacción, con papel pH o indicador universal.
2. A los cuatro tubos en los que no hubo reacción, acércalos, uno por uno, a la llama del mechero. Separa el tubo en el que se observa reacción y escribe la ecuación química balanceada para ésta.
3. A los tres tubos restantes, añádeles 1mL de HCl concentrado. Separa el tubo en el que se observa reacción y escribe la ecuación química balanceada para ésta.
4. OJO: Para continuar trabajando con los dos metales restantes, es fundamental que elimines por completo al HCl de sus tubos de ensayo. Enjuaga

varias veces con agua destilada, hasta que al agregar unas gotas de $AgNO_3$, no se observe turbidez alguna (la turbidez es debida a la formación del precipitado de AgCl, lo que indicaría la presencia de cloruros).

Una vez que los dos trozos de metal se encuentren libres de cloruros, añade a ambos tubos, 1mL de HNO_3 concentrado. Si no hay reacción evidente inmediatamente, calienta ligeramente los tubos con mucho cuidado.

5. Separa al metal que sí reaccionó. Para escribir la reacción que se llevó a cabo, necesitas identificar a la especie oxidante. Te daremos una pequeña ayuda: el oxidante no es el mismo de las reacciones anteriores, el gas que se desprende en esta reacción, tampoco es el mismo, éste tiene una coloración.
6. Entrega a tu profesor la muestra de metal que no reaccionó con ninguno de los oxidantes; es un metal noble con un precio alto, y puede volverse a utilizar.
7. Coloca estos cinco elementos en orden, del más fácilmente oxidable al más resistente a la oxidación.
8. Obtén de tablas los valores correspondientes a los $E°$ para los pares $M°/M^{n+}$.
9. Grafica estos valores *vs.* la electronegatividad de Pauling (χ) de estos metales.
10. Aumenta el número de puntos en esta gráfica con valores de $E°$ y χ encontrados en tablas, para otros metales.

¿Cuál de las propiedades periódicas de los elementos, varía igual que su tendencia a oxidarse?



DEL PASADO:
Agua regia

Desde finales de la Edad Media se conocía una poderosísima pócima capaz de disolver al oro, el inmutable metal de los reyes. A esta sustancia se le conoce aún hoy en día como "agua regia" y es una mezcla de dos ácidos muy fuertes, el clorhídrico, HCl, y el nítrico, HNO_3.

Lo interesante de esta mezcla es que ni el ácido clorhídrico por sí solo, ni el ácido nítrico puro, son capaces de oxidar al oro o al platino. ¿Qué poder especial desarrollan estos ácidos al estar mezclados?

La explicación está en las constantes de equilibrio. Asegurar que una reacción redox **sí** se lleva a cabo o **no** empleando nuestras escalas de potencial, es una simplificación. Veamos un ejemplo:

Fuerza de los oxidantes →

H^+ (0.0) — HNO_3 (0.96) — Pt^{2+} (1.2) — E°(V)

H_2 — NO — Pt°

← Fuerza de los reductores

Hemos dicho que, de acuerdo a estos valores de potencial, el ácido nítrico no es capaz de oxidar al platino metálico; en el DESCÚBRELO TÚ anterior, lo comprobaste experimentalmente. Sin embargo la reacción de oxidación del platino por el ácido nítrico, tiene una constante de equilibrio que aunque es mucho menor a la unidad, es distinta de cero. Esto quiere decir que una pequeñísima fracción de los átomos de platino metálico efectivamente pasan a ser Pt^{2+}(ac).

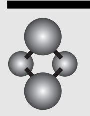
Si en la disolución hay alguna especie capaz de reaccionar con el Pt^{2+}(ac) para formar otra especie química distinta, la concentración de éste disminuirá. Por ejemplo, los iones cloruro tienen una gran tendencia a formar diversos complejos con el Pt^{2+}, como el $PtCl^+$, $PtCl_2$, $PtCl_3^-$ y $PtCl_4^{2-}$. A una elevada concentración de cloruros, como la que existe en el ácido clorhídrico concentrado, podemos considerar únicamente la siguiente reacción:

$$Pt^{2+}(ac) + 4Cl^- \longleftrightarrow PtCl_4^{2-} \quad K_{eq} >>> 1$$

Entonces, si los pocos iones Pt^{2+}(ac) que se generan mediante la oxidación con ácido nítrico se consumen y forman $PtCl_4^{2-}$, para mantener el equilibrio en la reacción de oxidación, se deberá oxidar más Pt°, generando más Pt^{2+}(ac).

Y de nuevo, si todo el Pt^{2+}(ac) que se genera es atrapado por los iones Cl^- para formar $PtCl_4^{2-}$, el platino metálico terminará por consumirse por completo.

Esta es la razón por la que en el paso 4 del DESCÚBRELO TÚ anterior, insistimos tanto en que eliminaras el HCl de las muestras de metal antes de añadir el HNO_3. El platino tiene un precio muy elevado, y sólo es costeable emplearlo en una práctica de laboratorio, si se reutiliza.



EN EQUIPO:
Obtención de metales, $E°$ y χ

Consideren la siguiente lista de metales: aluminio, calcio, cobalto, cobre, estaño, hierro, litio, magnesio, níquel, oro, paladio, plata, platino, plomo, potasio, sodio.

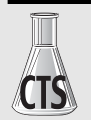
Un grupo de ellos se encuentra en la naturaleza en forma elemental, mientras que los de un segundo grupo, se aíslan principalmente mediante reducción de sus minerales con carbón.

Finalmente, hay un tercer grupo formado con aquellos que sólo pueden aislarse con métodos electrolíticos. Investiguen los métodos de obtención de estos metales, sepárenlos en estos tres grupos, y llenen con ellos la siguiente tabla, coloquen también junto a cada elemento, su valor de $E°$ y de χ.

Los que se encuentran en la naturaleza en forma elemental			**Los que se aíslan de sus minerales mediante reducción con carbón**			**Los que sólo se pueden aislar de sus compuestos electrolíticamente**		
símbolo	E°	χ	símbolo	E°	χ	símbolo	E°	χ

Definan un intervalo de valores de $E°$ que caracterice a cada uno de estos grupos.

Definan un intervalo de valores de χ que caracterice a cada uno de estos grupos.



CTS Tecnológico:
Corrosión

Si en la naturaleza un metal se encuentra siempre combinado con otros elementos, formando diversos minerales, necesariamente habrá que proporcionar energía para lograr obtenerlo en su forma reducida o elemental. Esto quiere decir que la reducción de un metal es un proceso termodinámicamente no espontáneo, y que por tanto el proceso inverso, la oxidación de ese metal, será un proceso termodinámicamente favorecido, o espontáneo. Así, la mayor parte de los metales que se utilizan en su forma elemental en la vida moderna, el hierro, el cobre, el aluminio, etcétera, tienen una tendencia natural a oxidarse, o a ser sujetos de la *corrosión.*

> La corrosión es un proceso redox en el cual un metal se oxida formando un compuesto no deseado.

De los metales empleados en la actualidad en su forma elemental, el hierro ocupa un indiscutible primer lugar, con una producción mundial aproximada de 776 millones de toneladas anuales, seguido muy de lejos por el aluminio, que ocupa el segundo lugar con 21.6 millones de toneladas por año, y por el cobre en tercer lugar, con 8.7 millones. Es muy importante recalcar que el 20% de esta cantidad de hierro producida se destina a reemplazar objetos que han sido dañados por la corrosión.

La corrosión del hierro es causada por el oxígeno, que actúa sobre el hierro asistido por el agua. Se sabe que el hierro no se oxida si está en contacto con agua libre de oxígeno, ni cuando está sumergido en aceite aún cuando éste tenga O_2 disuelto. Hay además otros factores, como un alto grado de acidez o salinidad en el agua, que pueden agravar la situación.

La reacción química que describe al proceso de corrosión es:

$$O_2\,(g) + 4H^+(ac) + 4e \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1.23V$$

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e- \qquad E° = -0.44$$

Aquí puede verse que la reducción del oxígeno requiere de H^+ en el medio, de modo que a valores elevados de *pH* –mayores de 9– el hierro no se corroe.

El Fe^{2+} que se forma se puede oxidar fácilmente, también por acción del oxígeno, a Fe^{3+}, generalmente en forma de óxido de hierro hidratado, mejor conocido como herrumbre.

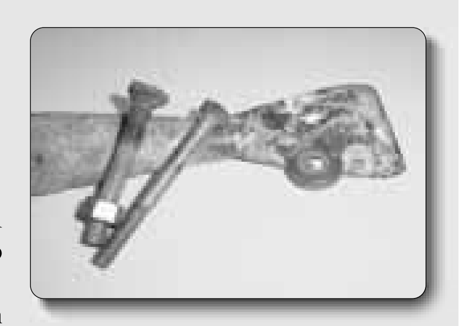


Figura 18.11
Herrumbre.

$$4Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4H_2O(l) + 2 \times H_2O(l) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot \times H_2O(s) + 8H^+$$

Sin embargo esta reacción puede ser reversible en condiciones de elevada acidez o escasez de oxígeno, lo que favorece la disolución parcial del material sólido, que termina por desmoronarse (ver figura 18.11).

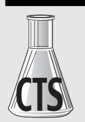
El aluminio, por otra parte, tiene un *E*° mucho más negativo, ($E°$ = -1.66V) por lo que tiene tendencia a la oxidación aún mayor que el hierro. Sin embargo, a juzgar por nuestras observaciones cotidianas, resiste más a la corrosión. ¿No son acaso mucho más resistentes los perfiles de aluminio tan utilizados actualmente en las ventanas, que la antigua "herrería"? Y la enorme cantidad de latas de aluminio utilizadas para contener refresco o cerveza, ¿por qué no se desmoronan, víctimas de la corrosión, igual que el hierro?

Lo que ocurre es que los iones O^{2-} del Al_2O_3, que es un sólido muy insoluble que se forma sobre la superficie del metal, se acomodan con el mismo empaquetamiento cristalino que el aluminio metálico, y los iones Al^{3+}, que tienen un radio iónico mucho más pequeño, se colocan en los huecos de la estructura. De este modo, sólo se forma una capa de óxido de aproximadamente 10^{-4} mm de espesor que entonces inhibe la reacción del oxígeno del ambiente con los átomos de aluminio del seno del metal.

El aluminio no posee el estado de oxidación 2+, que pueda dar lugar a especies parcialmente solubles, como el hierro, por lo que la misma formación de su óxido, protege al metal del avance de la corrosión. Algo semejante sucede con el cromo, y con el llamado "acero inoxidable" que contiene un mínimo de 11% de Cr. Sobre la superficie del acero "inoxidable" se forma una capa de un óxido bimetálico de fórmula $FeCr_2O_4$, que es extremadamente insoluble en agua.



Figura 18.12
Utensilios de cocina de acero inoxidable.



CTS Industrial:

Pilas y baterías comerciales

Batería de plomo. La baterías utilizadas en los automóviles, también conocidas como acumuladores de 12 V, están constituidos por seis celdas, cada una de las cuales produce 2 voltios. Todas las baterías empleadas en los autos hoy en día, están basadas en reacciones redox del plomo, que puede existir en estado de oxidación 4+, 2+ y 0. En el cátodo de una de estas baterías, se realiza la reducción de PbO_2 en presencia de ácido sulfúrico para dar $PbSO_4$, mientras que en el ánodo, el plomo metálico se oxida para formar también sulfato de plomo.

Las reacciones químicas son las siguientes:

Cátodo: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

Ánodo: $Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

Conociendo los potenciales estándar para cada uno de los pares redox involucrados —que se encuentran en tablas—, se puede calcular el potencial estándar de cada una de estas celdas.

$$E°_{celda} = E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo}) = (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}$$

Lo ingenioso de esta celda es que tanto el Pb como el PbO_2, que son los que llevan a cabo la transferencia de electrones, son sólidos, lo que permite que no sea necesario separar la celda en compartimientos anódico y catódico, ya que el Pb y el PbO_2, no entran nunca en contacto físico.

Después de un tiempo de funcionamiento, el sulfato de plomo, que es un sólido insoluble, recubriría por completo tanto al ánodo como al cátodo, y dejaría de producir corriente. Por esta razón es que es necesario un generador o alternador en el automóvil, que convierte parte de la energía mecánica del motor del automóvil, en energía eléctrica, que se utiliza para recargar la batería. Esto invierte la dirección de la reacción química en la batería y ésta se recarga. En la figura 18.13 se muestra un esquema de un acumulador de plomo, junto con las reacciones que se llevan a cabo durante la carga y la descarga.

Figura 18.13 Carga y descarga de un acumulador de automóvil.

Pila seca. La pilas comunes, como las que se utilizan en las lámparas de mano o en los juguetes, también se conocen como "pilas secas" porque en lugar de una disolución, contienen una pasta húmeda de MnO_2, $ZnCl_2$, NH_4Cl y agua.

Esta pasta está dentro de un recipiente cilíndrico hecho de zinc, y en ella se encuentra embebida una varilla de grafito, que es inerte. (Ver figura 18.14).

Las reacciones redox que se llevan a cabo en una pila seca son:

Oxidación: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$
Reducción: $2MnO_2(s) + 2NH_4^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(ac) + H_2O(l)$

En esta celda, el cinc es el ánodo, y el grafito es el cátodo, aunque no participa en la reacción, es utilizado sólo como un conductor, y la especie que se reduce es el MnO_2. Estas pilas dan un potencial inicial de aproximadamente 1.5V, y éste va decreciendo con el uso, hasta aproximadamente 0.8V.

Si el NH_4Cl se sustituye por KOH, a la pila se le llama alcalina. En este tipo de pilas, la reacción anódica también es la oxidación del cinc, pero éste se encuentra en forma de polvo, mezclado con el electrolito en un gel. Las pilas alcalinas conservan un voltaje útil por más tiempo y proporcionan hasta 50% más energía total que una pila seca común del mismo tamaño.

Pilas recargables. En los últimos años han ido ganando popularidad las pilas recargables, hechas de cadmio metálico que actúa como ánodo y $NiO_2(s)$, que actuando como cátodo, se reduce a $Ni(OH)_2(s)$.

$$\text{Cátodo } NiO_2 + 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(ac)$$

$$\text{Ánodo } Cd°(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$$

Igual que en un acumulador de plomo, los productos de la reacción son sólidos que se adhieren a la superficie de los electrodos. Esto permite invertir fácilmente las reacciones durante la recarga, Puesto que no se producen gases durante la carga o la descarga, la batería se puede sellar herméticamente.

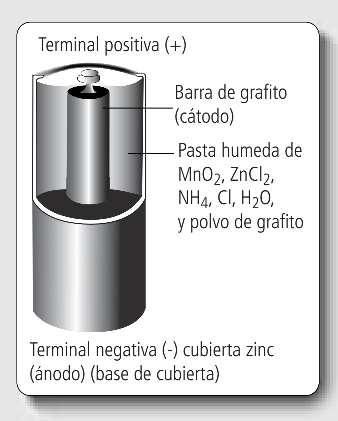


Figura 18.14
Pila seca.

Electrólisis

Las celdas electroquímicas que hemos estudiado hasta este momento, son aquéllas en las que se realiza espontáneamente una reacción redox, produciendo energía eléctrica.

Si por el contrario se administra energía eléctrica a una celda electroquímica, es posible llevar a cabo la reacción termodinámicamente no favorecida, la reacción inversa.

Por ejemplo, la reacción de descomposición del cloruro de sodio en sodio metálico y cloro elemental, puede llevarse a cabo impulsada por una fuente externa de energía.

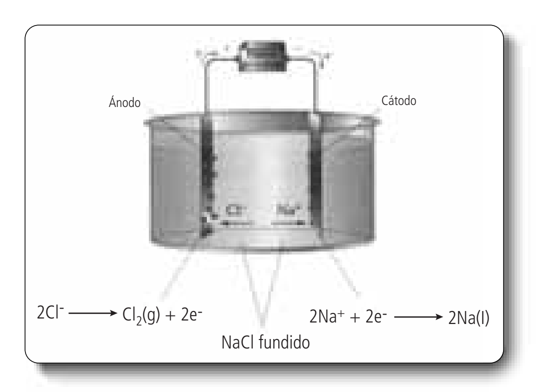


Figura 18.15
Electrólisis de NaCl.

$$2\,NaCl(s) \longrightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$$

A procesos como éste, se les conoce como *electrólisis.*

Una electrólisis se lleva a cabo en una celda electrolítica en la que se tienen dos electrodos sumergidos en una sal fundida o en una disolución y conectados a una fuente de corriente eléctrica directa, como una batería.

Un ejemplo importante es el de la electrólisis del NaCl, ya que es la manera en la que se obtienen industrialmente tanto el sodio metálico, como el cloro elemental. En la figura 18.15 se esquematiza una celda de electrólisis. Aquí, el NaCl se encuentra por encima de su temperatura de fusión (802°C), de modo que los iones Na^+ y Cl^- pueden fluir libremente. Si por un electrodo (el cátodo) salen electrones hacia la sal fundida, éstos son captados por los iones Na^+, que se reducen.

Al consumirse los iones Na^+ cerca de este electrodo, para mantener la electroneutralidad, hay una difusión de otros iones Na^+ hacia él, y una migración de iones $Cl-$ hacia el otro electrodo (el ánodo). Al llegar aquí, debido a la deficiencia de carga negativa sobre el ánodo, los iones cloruro ceden un electrón y se oxidan a cloro elemental. En cuanto dos átomos de cloro se encuentran, forman una molécula diatómica de cloro, que por ser un gas tiende a escaparse del líquido fundido.

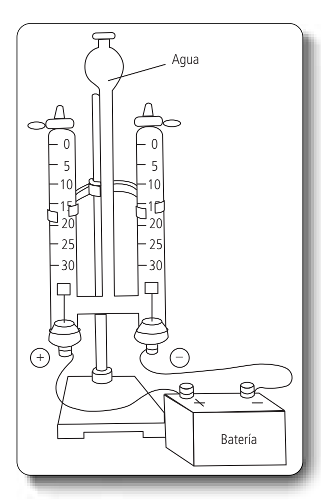


Figura 18.16
Aparato de Hoffman.

También se usa la electrólisis para separar al agua en sus elementos. En el capítulo 2 incluimos un DESCÚBRELO TÚ: los componentes del agua, en el que mediante un dispositivo, conocido como "aparato de Hoffman" (ver figura 18.16) se generan los gases hidrógeno y oxígeno a partir del agua mediante la energía proporcionada por una pila. Este aparato no es más que una celda de electrólisis con compartimientos separados para aislar cada uno de los gases generados y medir su volumen.

Es necesario agregar al agua alguna sal que proporcione electrolitos, capaces de transportar la electricidad a través del agua, ya que ésta es muy mala conductora.

La reacción que se lleva a cabo en el ánodo es:

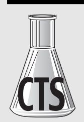
$$2H_2O(l) - 4e^- \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac)$$

Mientras que la que se efectúa en el cátodo es

$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$$

y la reacción global es:

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$



CTS Industrial:

El aluminio

El aluminio es el más abundante de los metales en la corteza terrestre, ya que 8.3% del peso de ésta corresponde a átomos de aluminio. Sin embargo, en el año 1900 se producían en el mundo solamente 5,700 toneladas de él comparado con 500,000 toneladas de cobre, que sólo constituye el 0.0068% del peso de la corteza terrestre.

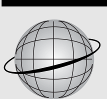
En la actualidad las cosas han cambiado dramáticamente, ya que la producción de aluminio alcanza los 24 millones de toneladas, y de cobre metálico se produce aproximadamente la mitad.

Mientras que el cobre elemental fue el primer metal aislado por el hombre de manera intencional, hace más de cinco mil años, la primera muestra de aluminio elemental apareció en la historia de la humanidad hace menos de doscientos.

En 1787, Lavoisier identificó a la alúmina como el óxido de un metal hasta entonces desconocido. En 1807 sir Humphry Davy, en Inglaterra, utilizó la electrólisis para obtener por primera vez en estado metálico a varios elementos, como sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario, a partir de sus sales fundidas. Sin embargo, a pesar de que fracasaron sus intentos de obtener aluminio por métodos semejantes, fue Davy el que le dio a este metal su nombre.

Los primeros procesos de extracción del aluminio eran tan ineficientes, que se le consideró un metal precioso, dado su elevadísimo costo. Se cuenta que en la Exposición de París en 1855, un trozo de aluminio metálico se exhibió al lado de las joyas de la corona, y que el emperador Napoleón III, cuando *realmente* quería impresionar a sus invitados, ordenaba guardar los cubiertos de oro y sacar los de aluminio.

Finalmente, durante el siglo XIX, gracias al gran avance en el conocimiento de los procesos electrolíticos, se desarrollaron métodos muy exitosos para la obtención de aluminio. Debido a esto, el precio de un kilogramo del metal bajó de 1,200 dólares en 1852 a 79 centavos de dólar en 1900, y hoy en día el aluminio es un metal que encontramos, prácticamente, ¡hasta en la sopa!



EN LA RED:

Celdas de combustible

Entre las nuevas fuentes alternativas de energía, se encuentran las que se han llamado "celdas de combustible". Haz una investigación en Internet sobre éstas, explica el principio mediante el cual funcionan, y describe el avance de la investigación al respecto, al día de hoy.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Clasifica a las siguientes aseveraciones como falsas o verdaderas. Escribe una aseveración correcta para corregir cada una de las que son falsas:

a). Un oxidante cede electrones
b). El número de oxidación de un oxidante aumenta
c). Un oxidante se reduce
d). Un reductor gana electrones
e). En un par red/ox, el reductor es el que está en la forma oxidada
f). Un reductor se reduce
g). Un metal noble es un buen reductor
h). El sodio metálico es un oxidante fuerte
i). El Na^+ es un oxidante fuerte
j). El cloro gaseoso se reduce fácilmente

2.- Completa y balancea las siguientes semirreacciones indicando si se trata de una oxidación o una reducción:

a). $Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac)$
b). $H_2O_2\,(ac) \longrightarrow O_2\,(g)$ (medio ácido)
c). $BrO_3^-(ac) \longrightarrow Br^-(ac)$ (medio ácido)
d). $OH^-(ac) \longrightarrow O_2(g)$ (medio básico)
e). $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac)$ (medio básico)
f). $SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac)$ (medio básico)
g).- $NO_3^-\,(ac) \longrightarrow NO\,(g)$ (medio ácido)
h). $MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s)$ (medio básico)
i). $MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(ac)$ (medio ácido)

3. Balancea la siguientes reacciones de oxidorreducción, identificando al elemento que se oxida y al que se reduce.

a). $I_2O_5(s) + CO(g) \longrightarrow I_2(s) + 5CO_2\,(g)$
b). $Tl_2O_3 + NH_2OH(ac) \longrightarrow TlOH(s) + N_2(g)$ (medio básico)
c). $PbO_2(s) + H_2SO_4 + Pb \longrightarrow PbSO_4(s)$ (medio ácido)
d). $Fe(s) + HCl(ac) \longrightarrow FeCl_3 + H_2(g)$ (medio ácido)

4. Si se construye una celda electroquímica de modo que un electrodo sea una lámina de estaño metálico sumergido en una disolución 1M de $Sn(NO_3)_2$ y el otro una lámina de aluminio metálico sumergido en una disolución de $Al(NO_3)_3$ 1M, la reacción química que se lleva a cabo es:

$$Sn^{2+} + Al^{\circ} \longrightarrow Sn^{\circ} + Al^{3+}$$

a). Escribe las dos semirreacciones que se llevan a cabo
b). ¿Cuál electrodo será el ánodo y cuál el cátodo?
c). ¿Cuál de las láminas metálicas aumentará de espesor y cuál disminuirá?
d). ¿Los electrones fluyen por el alambre externo del electrodo de estaño al de aluminio o viceversa?
e). Usando los valores de la tabla 18.1 ¿Cuál será el valor del potencial que se registre en el voltímetro al conectar los electrodos?

5. Di cuál de los siguientes oxidantes es capaz de oxidar al ion bromuro para dar bromo elemental

a). HNO_3
b). H^+
c). yodo
d). cloro
e). MnO_4^-
f). Ag^+
g). Pt^{2+}
h). Ni^{2+}
i). Zn^{2+}
j). $Cr_2O_7^{2-}$

6. Para el par $Co^{3+}(ac)/Co^{2+}(ac)$, el valor de E° es de 1.808V esto indica que: (responde F o V)

a). El $Co^{2+}(ac)$ es muy inestable en agua pues tiende a oxidarse muy fácilmente
b). El $Co^{3+}(ac)$ es un oxidante muy fuerte
c). El Co^{2+} es un reductor fuerte
d). En agua, es más estable el Co^{2+} que el Co^{3+}
e). El $Co^{2+}(ac)$ es un oxidante muy fuerte

7. El valor de $E°$ para el par $La°/La^{3+}$ es de -2.52V. Esto nos indica que: (responde F o V)

a). El Lantano se encuentra en la naturaleza en forma elemental

b). Es muy difícil reducir al La^{3+}

c). El La^{3+} es un oxidante muy fuerte

d). El La^{3+} es un reductor muy fuerte

e). El La° es un reductor muy fuerte

8. Usando los valores de la tabla 18.1 elige lo que se pide en cada inciso:

Entre el $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- el oxidante más fuerte es___________

El halógeno más difícil de obtener a partir de su halogenuro es ___________

Entre el Al y el Mg el metal que se oxida más fácilmente es ____________

Entre la plata y el cobre el metal más resistente a la oxidación es _________

Entre el H_2O y el H^+, el oxidante más fuerte es _______________

9. Algunas de las reacciones de la tabla 18.1, se relacionan con los oxidantes mencionados abajo. Identifica a cada una de ellas y responde a la pregunta: ¿En cuál de los siguientes ambientes se favorece más la corrosión de los metales?

a). agua pura a pH neutro,

b). oxígeno disuelto en agua, en medio ácido

c). agua pH = 0

BIBLIOGRAFÍA

Aluminio: www.world-aluminium.org/history

American Chemical Society, *Quim Com. Química en la comunidad*, Segunda Edición, Adison Wesley Longman, México, 1998.

Ávila, J. y J. Genescá, *Mas allá de la herrumbre*, Colección la ciencia desde México #9 1997.

Brown, T.L., LeMay, H.R. Jr., Bursten, B.E., *Química. La ciencia central*, Séptima edición, Pearson Educación, 1998.

Djerassi, C. y Hoffmann, R., *Oxígeno. Obra en dos actos*, Fondo de Cultura Económica, 2003.

Greenwood, N.N. y Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Inglaterra 1997.

Lee, J.D., *Concise Inorganic Chemistry*, 4ª Ed., Chapman & Hall, 1991, Nueva York.

Lippard, S. J. y J. M. Berg., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1994.

Raymund, R., *Out of the Fiery Furnace*, The Pennsylvania State University Press, 1986.

Sistema Internacional de Unidades

El Sistema Internacional de Unidades es la última versión del sistema métrico, aprobada en 1961 y revisada posteriormente. Representa un esfuerzo de todos los países para referirse a las mismas cantidades y a sus unidades de medida.

El SI comprende un conjunto de unidades y de prefijos. Empezaremos por estos últimos, que se presentan en la tabla 1.

Prefijos del SI

Tabla 1
Prefijos del SI.

Prefijo	Símbolo	Factor	10^x	Cantidad
exa-	E	1 000 000 000 000 000 000	10^{18}	trillón
peta-	P	1 000 000 000 000 000	10^{15}	millar de billón
tera-	T	1 000 000 000 000	10^{12}	billón
giga-	G	1 000 000 000	10^{9}	millar de millón
mega-	M	1 000 000	10^{6}	millón
kilo-	k	1 000	10^{3}	millar
hecto-	h	100	10^{2}	ciento
deca-	da	10	10^{1}	decena
deci-	d	0.1	10^{-1}	décimo
centi-	c	0.01	10^{-2}	centésimo
mili-	m	0.001	10^{-3}	milésimo
micro-	m	0.000 001	10^{-6}	millonésimo
nano-	n	0.000 000 001	10^{-9}	mil millonésimo
pico-	p	0.000 000 000 001	10^{-12}	billonésimo
femto-	f	0.000 000 000 000 001	10^{-15}	mil billonésimo
atto-	a	0.000 000 000 000 000 001	10^{-18}	trillonésimo

Unidades básicas del SI

El Sistema Internacional de unidades está basado en siete unidades básicas, con sus respectivos símbolos, los cuales se incluyen en la tabla 2.

En este texto de química empleamos fundamentalmente las primeras cinco unidades básicas. De particular interés es la quinta, el mol, cuyo estudio se aborda en el capítulo 5. Nótese que se escriben con mayúscula los símbolos que provienen del nombre de un científico (la cuarta unidad básica se denomina así en honor al escocés William Thomson, primer barón de Kelvin, científico famoso por sus descubrimientos sobre el calor y la electricidad; la sexta unidad, en memoria de André Marie Ampère, matemático, físico y filósofo francés que estudió la relación entre los fenómenos eléctricos y los magnéticos).

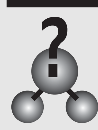
Tabla 2
Las siete unidades básicas del SI.

Cantidad física	Unidad	Símbolo
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
temperatura	Kelvin	K
cantidad de sustancia	mol	mol
intensidad de corriente	Amper	A
intensidad luminosa	candela	cd

Las definiciones formales de estas unidades básicas son ciertamente complejas y extensas, por lo que no las incluimos en este texto. No obstante, vale la pena decir que gracias a su complejidad se garantiza la posibilidad de hacer mediciones con muy alta precisión. La única unidad que se conserva en forma de un patrón, en Sevres, Francia, es el kilogramo.

Es precisamente la unidad de masa, la única cuyo símbolo se escribe con prefijo, el *kilo*- de kilogramo. No obstante, para hablar de mil kilogramos no se usa dos veces el prefijo k, es decir, no se dice kkg, sino Megagramo, Mg, como si el gramo fuera la unidad básica.

El grado centígrado o Celsius (en honor a Anders Celsius, sueco dedicado a la astronomía, pero que propuso esta escala en 1742) es una unidad tolerada por el SI, y corresponde a la temperatura en Kelvin restada de 273.15. A diferencia del Kelvin, que no lleva el cerito, los grados Celsius toman el símbolo °C.



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Prefijos del SI

Expresa el radio del átomo de hidrógeno, $r_H = 5.3 \times 10^{-11}$ m, con el prefijo más adecuado del SI.

Los prefijos de la tabla 1 que parecen más convenientes son:

nano- $= 10^{-9}$
pico- $= 10^{-12}$

Emplearemos ambos para llegar a una conclusión posterior.

En el primer caso, expresamos la potencia de 10 en el dato del radio del hidrógeno, 10^{-11}, separada como $10^{-2} \times 10^{-9}$:

$$r_H = 5.3 \times 10^{-11}\text{ m} = 5.3 \times 10^{-2} \times 10^{-9}\text{ m}$$

Sustituimos ahora 10^{-9} m por nm, nanómetros, para alcanzar el resultado siguiente:

$$r_H = 5.3 \times 10^{-2}\text{ nm} = 0.053\text{ nm}$$

Como no parece apropiado este resultado, pues aparece una cifra menor que la unidad, procedemos al segundo caso, con el prefijo *pico*-:

$$r_H = 5.3 \times 10^{-11}\text{ m} = 5.3 \times 10^{1} \times 10^{-12}\text{ m}$$

$$= 5.3 \times 10^{1}\text{ pm} = 53\text{ pm}$$

que resulta más adecuado.

Unidades derivadas

A partir de las unidades básicas, pueden construirse una gran cantidad de unidades derivadas (véase la tabla 3).

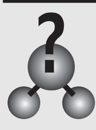
Han aparecido en la tabla seis unidades derivadas con nombre propio. Sus nombres se deben a los siguientes científicos:

- Hertz: Heinrich Rudolph Hertz, alemán, descubridor de las ondas electromagnéticas y de su velocidad.
- Coulomb: Charles Augustin de Coulomb, francés, realizó las primeras mediciones de la fuerza ejercida entre dos objetos cargados.
- Newton: Issac Newton, inglés, halló las leyes de la mecánica, entre otras aportaciones.
- Joule: James Prescott Joule, británico que estudió el equivalente mecánico y eléctrico del calor.
- Watt: James Watt, también inglés, que introdujo mejoras importantes en la máquina de vapor, que la hicieron más eficiente.
- Pascal: Blaise Pascal, matemático francés que fundó la teoría moderna de la probabilidad.

El litro no es una unidad recomendada por el SI, sin embargo, en este libro se usa como equivalente al decímetro cúbico y con el símbolo L. Otras unidades no recomendadas son: de tiempo: el año, el día, la hora y el minuto; de energía: la caloría (1 cal = 4.184 J) y el electrón voltio (1 eV = 1.6022×10^{-19} J); de presión: la atmósfera (1 atm= 101.325 kPa) y el milímetro de mercurio (1 mmHg = 0.13332 kPa); y de longitud: el ångström (1 Å = 0.1 nm).

Tabla 3
Algunas de las más importantes unidades derivadas del SI, sus unidades y nombres, si lo tienen.

Cantidad física	Definición	Símbolo	Nombre
Área	m^2		metro cuadrado
Volumen	m^3		metro cúbico
Volumen molar	cm^3/mol		
Densidad	g/cm^3		
Concentración molar	mol/dm^3	M	molar
Frecuencia	1/s	Hz	hertz o hertzio
Carga eléctrica	A s	C	Coulomb
Momento dipolar = carga × distancia	C m		
Velocidad	m/s		
Aceleración	m/s^2		
Fuerza = masa × aceleración	kg m/s^2	N	Newton
Energía = fuerza × distancia	kg m^2/s^2 = Nm	J	Joule
Energía molar = energía/mol	J/mol		
Capacidad calorífica específica = energía/(gramo grado)	J/(g °C)		
Capacidad calorífica molar = energía/(mol grado)	J/(mol °C)		
Potencia = energía/tiempo	kg m^2/s^3 = Nm/s	W	Watt
Presión = fuerza/área	kg/(ms^2) = N/m^2	Pa	Pascal
Tensión superficial = energía/área	kg/s^2 = Pa m		
Viscosidad dinámica	kg/(m s) = Pa s		



¿CÓMO SE RESUELVE?:
Prefijos del SI

Demuestra que en la ecuación de la constante de Rydberg, parámetro fundamental en espectroscopía atómica, cuando se sustituyen las variables expresadas en unidades básicas o derivadas del SI, las unidades que se obtienen para esta constante son m^{-1}.

$$R_\infty = \left(\frac{2\pi^2 \kappa^2 e^4 m}{ch^3} \right)$$

Donde:

$\pi = 3.14159$
$\kappa = 8.98755 \times 10^9$ N m^2/C^2 (constante de Coulomb)
$e = 1.60219 \times 10^{-19}$ C (carga del electrón)
$m = 9.10953 \times 10^{-31}$ kg (masa del electrón)
$c = 2.997925 \times 10^8$ m/s (velocidad de la luz)
$h = 6.62618 \times 10^{-34}$ J s (constante de Planck)

Para empezar, sustituimos tal cual las unidades de cada variable en la expresión de la constante de Rydberg:

$$\frac{(\mathrm{Nm^2C^{-2}})^2\ \mathrm{C^4kg}}{\mathrm{ms^{-1}(Js)^3}}$$

Los Coulombs se cancelan en el numerador. Sustituimos ahora dos de los Joules del denominador como Newton por metro, N m, y el tercero como kg m^2 s^{-2} (véase la tabla 3 en la página anterior).

$$\frac{\mathrm{N^2m^4\,kg}}{\mathrm{ms^{-1}N^2m^2\ kg\ m^2\ s^{-2}\ s^3}}$$

Es claro que no se cancela un metro en el denominador, por lo que se obtiene el resultado:

$$R_\infty = 10973732\ \mathrm{m}^{-1}$$

Pesos atómicos de los elementos, según la IUPAC

Tomados de *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2423-2444 (1994), complementados con los datos más recientes tomados de la URL, http://www.iupac.org/index_to.html

Nombre	Z	Símbolo	Peso atómico	Notas
Actinio	89	Ac	227.0278	L
Aluminio	13	Al	26.981 539 ±5	
Americio	95	Am	(243)	
Antimonio	51	Sb	121.760±1	
Argón	18	Ar	39.948±1	g r
Arsénico	33	As	74.92159±2	
Astato	85	At	(210)	
Azufre	16	S	32.066±6	r
Bario	56	Ba	137.327±7	g
Berilio	4	Be	9.012 182±3	
Berkelio	97	Bk	(247)	
Bismuto	83	Bi	208.98037±3	
Bohrio	107	Bh	(264)	
Boro	5	B	10.811±5	m r
Bromo	35	Br	79.904	
Cadmio	48	Cd	112.411±8	g
Calcio	20	Ca	40.078±4	g
Californio	98	Cf	(251)	
Carbono	6	C	12.011±1	r
Cerio	58	Ce	140.115±4	g
Cesio	55	Cs	132.90543±5	
Circonio	40	Zr	91.224±2	
Cloro	17	Cl	35.4527±9	
Cobalto	27	Co	58.933 20±1	
Cobre	29	Cu	63.546±3	
Cromo	24	Cr	51.9961±6	
Curio	96	Cm	(247)	
Darmstadio	110	Ds	(271)	
Disprosio	66	Dy	162.50±3	
Dubnio	105	Db	(262)	
Einstenio	99	Es	(252)	
Erbio	68	Er	167.26±3	
Escandio	21	Sc	44.955910±9	

Nombre	Z	Símbolo	Peso atómico	Notas
Estaño	50	Sn	118.710±7	
Estroncio	38	Sr	87.62±1	g
Europio	63	Eu	151.965±9	g
Fermio	100	Fm	(257)	
Flúor	9	F	18.998 4032±9	
Fósforo	15	P	30.973762±4	
Francio	87	Fr	(223)	
Gadolinio	64	Gd	157.25±3	g
Galio	31	Ga	69.723±1	
Germanio	32	Ge	72.61±2	
Hafnio	72	Hf	178.49±2	
Hassio	108	Hs	(277)	
Helio	2	He	4.002 602±2	g
Hidrógeno	1	H	1.007 94±7	g m r
Hierro	26	Fe	55.845±2	
Holmio	67	Ho	164.93032±3	
Indio	49	In	114.818±3	g
Iodo	53	I	126.90447±3	
Iridio	77	Ir	192.217±3	
Kriptón	36	Kr	83.80±1	g m
Lantano	57	La	138.9055±2	g
Lawrencio	103	Lr	(260)	
Litio	3	Li	6.941±2	g m r
Lutecio	71	Lu	174.967±1	
Magnesio	12	Mg	24.3050±6	g
Manganeso	25	Mn	54.93805±1	
Meitnerio	109	Mt	(268)	
Mendelevio	101	Md	(258)	
Mercurio	80	Hg	200.59±2	
Molibdeno	42	Mo	95.94±1	g
Neodimio	60	Nd	144.24±3	g
Neón	10	Ne	20.179±6	g m
Neptunio	93	Np	237.0482	L
Niobio	41	Nb	92.90638±2	
Níquel	28	Ni	58.6934±2	
Nitrógeno	7	N	14.00674±7	
Nobelio	102	No	(259)	
Oro	79	Au	196.96654±3	
Osmio	76	Os	190.23±3	g
Oxígeno	8	O	15.9994±3	g r
Paladio	46	Pd	106.42±1	g
Plata	47	Ag	107.8682±2	g
Platino	78	Pt	195.08±3	
Plomo	82	Pb	207.2±1	g r
Plutonio	94	Pu	(244)	
Polonio	84	Po	(209)	
Potasio	19	K	39.0983±1	
Praseodimio	59	Pr	140.90765±3	
Prometio	61	Pm	(145)	
Protactinio	91	Pa	231.03588±2	L
Radio	88	Ra	226.0254	g L
Radón	86	Rn	(222)	
Renio	75	Re	186.207±1	
Rodio	45	Rh	102.90550±3	
Roentgenio	111	Rg	(280)	

Nombre	Z	Símbolo	Peso atómico	Notas
Rubidio	37	Rb	85.4678±3	g
Rutenio	44	Ru	101.07±2	g
Rutherfordio	104	Rf	(261)	
Samario	62	Sm	150.36±3	g
Seaborgio	106	Sg	(263)	
Selenio	34	Se	78.96±3	
Silicio	14	Si	28.0855±3	
Sodio	11	Na	22.989 768±6	
Talio	81	Tl	204.3833±2	
Tantalio	73	Ta	180.9479±1	
Tecnecio	43	Tc	(98)	
Telurio	52	Te	127.60±3	g
Terbio	65	Tb	158.92534±3	
Titanio	22	Ti	47.867±1	
Torio	90	Th	232.0381±1	g L
Tulio	69	Tm	168.93421±3	
Tungsteno	74	W	183.84±1	
Ununbio*	112	Uub	(277)	
Ununpentio*	115	Uup	(288)	
Ununquadio*	114	Uuq	(289)	
Ununtrio*	113	Uut	(284)	
Uranio	92	U	238.0289±1	g m
Vanadio	23	V	50.9415±1	
Xenón	54	Xe	131.29±2	g m
Yterbio	70	Yb	173.04±3	
Ytrio	39	Y	88.90585±2	
Zinc	30	Zn	65.39±2	

Notas: Los elementos con dato entero de peso atómico, colocado entre paréntesis, sólo tienen isótopos radiactivos inestables. El dato que se da es el número de masa del isótopo con la mayor vida media.

* Estos cuatro elementos no han recibido nombre oficial por parte de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por lo que se han colocado sus nombres y símbolos de tres letras según la nomenclatura aprobada en 1979.

g Se conocen especímenes geológicos excepcionales en los cuales el elemento tiene una composición isotópica fuera de los límites usuales. La diferencia entre el peso atómico del elemento en tales especímenes y aquél dado en esta tabla puede exceder considerablemente el intervalo de incertidumbre mencionado.

m Pueden encontrarse composiciones isotópicas modificadas en el material disponible comercialmente, debido a que quizás haya sido sujeto a ciertas separaciones isotópicas. Por lo tanto, en dichas muestras pueden ocurrir desviaciones apreciables en el peso atómico del elemento.

r El amplio intervalo de composiciones isotópicas del material natural terrestre que contiene este elemento impide dar más precisión al peso atómico mencionado. No obstante el valor incluido en la tabla puede aplicarse con confianza a cualquier material normal.

L Se ha escogido la masa del isótopo con la vida media más grande para representar el peso atómico del elemento.

APÉNDICE 3

Reglas de solubilidad para los compuestos de algunos iones

Con ejercicios como el DESCÚBRELO TÚ: Las reglas de solubilidad en microescala del capítulo 5 de este libro, se han llegado a las siguientes conclusiones generales:

1. Todos los nitratos, cloratos (ClO_3^-) y percloratos (ClO_4^-) son solubles.
2. Las sales de los cationes del grupo 1 (sodio, potasio, rubidio y cesio) y del ion amonio, son solubles.
3. Los halogenuros (cloruros, bromuros y yoduros) y los tiocianatos (SCN^-) son solubles, excepto los de Ag^+, Tl^+, Pb^{2+} y Hg_2^{2+}. Los bromuros y yoduros son oxidados por algunos cationes.
4. Los sulfatos (SO_4^{2-}) son todos solubles excepto los de Pb^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+} y Sr^{2+}. Los sulfatos de Ca^{2+}, Hg_2^{2+} y Ag^+, son parcialmente solubles.
5. Los nitritos (NO^{2-}) y permanganatos (MnO^{4-}) son solubles, excepto el nitrito de plata ($AgNO_2$). Estos iones son agentes oxidantes poderosos, así que son inestables cuando se encuentran con cationes que son fácilmente oxidados.
6. Los tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) son solubles, excepto los de Pb^{2+}, Ba^{2+} y Ag^+. El tiosulfato de plata ($Ag_2S_2O_3$) se descompone en exceso de tiosulfato, con reducción del catión plata a plata metálica.
7. Los sulfitos (SO_3^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), oxalatos ($C_2O_4^{2-}$) y cromatos (CrO_4^{2-}) , son todos insolubles en medio básico o neutro, excepto para Ca^{2+} y Mg^{2+} y los iones enlistados en la regla 2. Todos son solubles en medio ácido. El sulfito y el oxalato pueden formar complejos solubles.
8. Los fluoruros (F^-) son insolubles, excepto los de Ag^+ , Fe^{3+} y los iones enlistados en la regla 2. Algunos fluoruros de los metales de transición son solubles, especialmente en exceso de fluoruro, debido a la formación de complejos.
9. Los ferrocianuros [$Fe(CN)_6^{4-}$] son insolubles, excepto los de los iones enlistados en la regla 2.
10. Los hidróxidos (OH^-) son insolubles, excepto los de Ba^{2+}, Sr^{2+} y los de los iones enlistados en la regla 2. Muchos de los hidróxidos insolubles se vuelven solubles en exceso de hidróxido debido a la formación de complejos. El hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) es ligeramente soluble.
11. Todos los sulfuros (S^{2-}) son insolubles, excepto los de los metales alcalinos y del ion amonio.

APÉNDICE 4

Datos termodinámicos selectos a 1 atm y 25°C

Tabla 1
Sustancias inorgánicas

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	ΔG_f°(kJ/mol)	S°(J/K mol)
$Ag(s)$	0	0	42.7
$Ag^+(ac)$	105.9	77.1	73.9
$AgCl(s)$	−127.0	−109.7	96.1
$AgBr(s)$	−99.5	−95.9	107.1
$AgI(s)$	−62.4	−66.3	114.2
$AgNO_3(s)$	−123.1	−32.2	140.9
$Al(s)$	0	0	28.3
$Al^{3+}(ac)$	−524.7	−481.2	−313.38
$Al_2O_3(s)$	−1669.8	−1576.4	50.99
$As(s)$	0	0	35.15
$AsO_4^{3-}(ac)$	−870.3	−635.97	−144.77
$Au(s)$	0	0	47.7
$Au_2O_3(s)$	80.8	163.2	125.5
$B(s)$	0	0	6.5
$B_2O_3(s)$	−1263.6	−1184.1	54.0
$H_3BO_3(s)$	−1087.9	−963.16	89.58
$H_3BO_3(ac)$	−1067.8	−963.3	159.8
$Ba(s)$	0	0	66.9
$Ba^{2+}(ac)$	−538.4	−560.66	12.55
$BaO(s)$	−558.2	−528.4	70.3

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	ΔG_f°(kJ/mol)	S°(J/K mol)
$BaCl_2$(*s*)	−860.1	−810.66	125.5
$BaSO_4$(*s*)	−1464.4	−1353.1	132.2
$BaCO_3$(*s*)	−1218.8	−1138.9	112.1
Be(*s*)	0	0	9.5
BeO(*s*)	−610.9	−581.58	14.1
Br_2(l)	0	0	152.3
Br^-(*ac*)	−120.9	102.8	80.7
HBr(*g*)	−36.2	−53.2	198.48
C(grafito)	0	0	5.69
C(diamante)	1.90	2.87	2.4
CO(*g*)	−110.5	−137.3	197.9
CO_2(*g*)	−393.5	−394.4	213.6
CO_2(*ac*)	−412.9	−386.2	121.3
CO_3^{2-}(*ac*)	−676.3	−528.1	−53.1
HCO_3^-(*ac*)	−691.1	−587.1	94.98
H_2CO_3(*ac*)	−699.7	−623.2	187.4
CS_2(*g*)	115.3	65.1	237.8
CS_2(*l*)	87.9	63.6	151.0
HCN(*ac*)	105.4	112.1	128.9
CN^-(*ac*)	151.0	165.69	117.99
$(NH_2)_2CO$(*s*)	−333.19	−197.15	104.6
$(NH_2)_2CO$(*ac*)	−319.2	203.84	173.85
Ca(*s*)	0	0	41.6
Ca^{2+}(*ac*)	−542.96	−553.0	−55.2
CaO(*s*)	−635.6	−604.2	39.8
$Ca(OH)_2$(*s*)	−986.6	−896.8	76.2
CaF_2(*s*)	−1214.6	−1161.9	68.87
$CaCl_2$(*s*)	−794.96	−750.19	113.8
$CaSO_4$(*s*)	−1432.69	−1320.3	106.69
$CaCO_3$(*s*)	−1206.9	−1128.8	92.9
Cd(*s*)	0	0	51.46
Cd^{2+}(*ac*)	−72.38	−77.7	−61.09
CdO(*s*)	−254.6	−225.06	54.8
$CdCl_2$(*s*)	−389.1	−342.59	118.4
$CdSO_4$(*s*)	−926.17	−820.2	137.2
Cl_2(*g*)	0	0	223.0
Cl^-(*ac*)	−167.2	−131.2	56.5
HCl(*g*)	−92.3	−95.27	187.0
Co(*s*)	0	0	28.45
Co^{2+}(*ac*)	−67.36	−51.46	155.2
CoO(*s*)	−239.3	−213.38	43.9
Cr(*s*)	0	0	23.77
Cr^{2+}(*ac*)	−138.9		
Cr_2O_3(*s*)	−1128.4	−1046.8	81.17
CrO_4^{2-}(*ac*)	−863.16	−706.26	38.49
$Cr_2O_7^{2-}$(*ac*)	−1460.6	−1257.29	213.8
Cs(*s*)	0	0	82.8
Cs^+(*ac*)	−247.69	−282.0	133.05
Cu(*s*)	0	0	33.3
Cu^+(*ac*)	51.88	50.2	−26.36

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	ΔG_f°(kJ/mol)	S°(J/K mol)
Cu^{2+}(*ac*)	64.39	64.98	98.7
CuO(*s*)	−155.2	−127.2	43.5
Cu_2O(*s*)	−166.69	−146.36	100.8
CuCl(*s*)	−134.7	−118.8	91.6
$CuCl_2$(*s*)	−205.85	?	?
CuS(*s*)	−48.5	−49.0	66.5
$CuSO_4$(*s*)	−769.86	−661.9	113.39
F_2(*g*)	0	0	203.34
F^-(*ac*)	−329.1	−276.48	−9.6
HF(*g*)	−271.6	−270.7	173.5
Fe(*s*)	0	0	27.2
Fe^{2+}(*ac*)	−87.86	−84.9	−113.39
Fe^{3+}(*ac*)	−47.7	−10.5	−293.3
FeO(*s*)	−272.0	−255.2	60.8
Fe_2O_3(*s*)	−822.2	−741.0	90
$Fe(OH)_2$(*s*)	−568.19	−483.55	79.5
$Fe(OH)_3$(*s*)	−824.25	?	?
H(*g*)	218.2	203.2	114.6
H_2(*g*)	0	0	131.0
H^+(*ac*)	0	0	0
OH^-(*ac*)	−229.94	−157.30	−10.5
H_2O(*g*)	−241.8	−228.6	188.7
H_2O(l)	−285.8	−237.2	69.9
H_2O_2(l)	−187.6	−118.1	?
Hg(l)	0	0	77.4
Hg^{2+}(*ac*)		−164.38	
HgO(*s*)	−90.7	−58.5	72.0
$HgCl_2$(*s*)	−230.1		
Hg_2Cl_2(*s*)	−264.9	210.66	196.2
HgS(*s*)	−58.16	−48.8	77.8
$HgSO_4$	−704.17		
Hg_2SO_4(*s*)	−741.99	−623.92	200.75
I_2(*s*)	0	0	116.7
I^-(*ac*)	55.9	51.67	109.37
HI(*g*)	25.9	1.30	206.3
K(*s*)	0	0	63.6
K^+(*ac*)	−251.2	−282.28	102.5
KOH(*s*)	−425.85		
KCl(*s*)	−435.87	−408.3	82.68
$KClO_3$(*s*)	−391.20	−289.9	142.97
$KClO_4$(*s*)	−433.46	−304.18	151.0
KBr(*s*)	−392.17	−379.2	96.4
KI(*s*)	−327.65	−322.29	104.35
KNO_3(*s*)	−492.7	−393.1	132.9
Li(*s*)	0	0	28.0
Li^+(*ac*)	−278.46	−293.8	14.2
Li_2O(*s*)	−595.8	?	?
LiOH(*s*)	−487.2	−443.9	50.2
Mg(*s*)	0	0	32.5
Mg^{2+}(*ac*)	−461.96	−456.0	−117.99

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	ΔG_f°(kJ/mol)	S°(J/K mol)
$MgO(s)$	−601.8	−569.6	26.78
$Mg(OH)_2(s)$	−924.66	−833.75	63.1
$MgCl_2(s)$	−641.8	−592.3	89.5
$MgSO_4(s)$	−1278.2	−1173.6	91.6
$MgCO_3(s)$	−1112.9	−1029.3	65.69
$Mn(s)$	0	0	31.76
$Mn^{2+}(ac)$	−218.8	−223.4	−83.68
$MnO_2(s)$	−520.9	−466.1	53.1
$N_2(g)$	0	0	191.5
$N_3^-(ac)$	245.18	?	?
$NH_3(g)$	−46.3	−16.6	193.0
$NH_4^+(ac)$	−132.80	−79.5	112.8
$NH_4Cl(s)$	−315.39	−203.89	94.56
$NH_3(ac)$	−80.3	−26.5	111.3
$N_2H_4(l)$	50.4		
$NO(g)$	90.4	86.7	210.6
$NO_2(g)$	33.85	51.8	240.46
$N_2O_4(g)$	9.66	98.29	304.3
$N_2O(g)$	81.56	103.6	219.99
$HNO_2(ac)$	−118.8	−53.6	
$HNO_3(l)$	−173.2	−79.9	155.6
$NO_3^-(ac)$	−206.57	−110.5	146.4
$Na(s)$	0	0	51.05
$Na^+(ac)$	−239.66	−261.87	60.25
$Na_2O(s)$	−415.89	−376.56	72.8
$NaCl(s)$	−411.0	−384.0	72.38
$NaI(s)$	−288.0		
$Na_2SO_4(s)$	−1384.49	−1266.8	149.49
$NaNO_3(s)$	−466.68	−365.89	116.3
$Na_2CO_3(S)$	−1130.9	−1047.67	135.98
$NaHCO_3(s)$	−947.68	−851.86	102.09
$Ni(s)$	0	0	30.1
$Ni^{2+}(ac)$	−64.0	−46.4	159.4
$NiO(s)$	−244.35	−216.3	38.58
$Ni(OH)_2(s)$	−538.06	−453.1	79.5
$O(g)$	249.4	230.1	160.95
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(ac)$	−12.09	16.3	110.88
$O_3(g)$	142.2	163.4	237.6
P(blanco)	0	0	44.0
P(rojo)	−18.4	13.8	29.3
$PO_4^{3-}(ac)$	−1284.07	−1025.59	−217.57
$P_4O_{10}(s)$	−3012.48		
$PH_3(g)$	9.25	18.2	210.0
$HPO_4^{2-}(ac)$	−1298.7	−1094.1	−35.98
$H_2PO_4^-(ac)$	−1302.48	1135.1	89.1
$Pb(s)$	0	0	64.89
$Pb^{2+}(ac)$	1.6	24.3	21.3
$PbO(s)$	−217.86	−188.49	69.45
$PbO_2(s)$	−276.65	−218.99	76.57

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	ΔG_f°(kJ/mol)	S°(J/K mol)
$PbCl_2(s)$	−359.2	−313.97	136.4
$PbS(s)$	−94.3	−92.68	91.2
$PbSO_4(s)$	−918.4	−811.2	147.28
$Pt(s)$	0	0	41.84
$PtCl_4^{2-}(ac)$	−516.3	−384.5	175.7
$Rb(s)$	0	0	69.45
$Rb^+(ac)$	−246.4	−282.2	124.27
S(rómbico)	0	0	31.88
S(monoclínico)	0.30	0.10	32.55
$SO_2(g)$	−296.1	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_3^{2-}(ac)$	−624.25	−497.06	43.5
$SO_4^{2-}(ac)$	−907.5	−741.99	17.15
$H_2S(g)$	−20.15	−33.0	205.64
$HSO_3^-(ac)$	−627.98	−527.3	132.38
$HSO_4^-(ac)$	−885.75	−752.87	126.86
$H_2SO_4(l)$	−811.3	?	?
$SF_6(g)$	−1096.2	?	?
$Se(s)$	0	0	42.44
$SeO_2(s)$	−225.35		
$H_2Se(g)$	29.7	15.90	218.9
$Si(s)$	0	0	18.70
$SiO_2(s)$	−859.3	−805.0	41.84
$Sr(s)$	0	0	54.39
$Sr^{2+}(ac)$	−545.5	−557.3	39.33
$SrCl_2(s)$	−828.4	−781.15	117.15
$SrSO_4(s)$	−1444.74	−1334.28	121.75
$SrCO_3(s)$	−1218.38	−1137.6	97.07
$W(s)$	0	0	33.47
$WO_3(s)$	−840.3	−763.45	83.26
$WO_4^-(ac)$	−1115.45		
$Zn(s)$	0	0	41.6
$Zn^{2+}(ac)$	−152.4	−147.2	106.48
$ZnO(s)$	−348.0	−318.2	43.9
$ZnCl_2(s)$	−415.89	−369.26	108.37
$ZnS(s)$	−202.9	−198.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	−978.6	−871.6	124.7

Tabla 2
Sustancias orgánicas

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	ΔG_f°(kJ/mol)	S°(J/K mol)	
Acetaldehído(*g*)	CH_3CHO	−166.35	−139.08	264.2
Acetileno(*g*)	C_2H_2	226.6	209.2	200.8
Acetona(l)	CH_3COCH_3	−246.8	−153.55	198.74
Ácido acético(l)	CH_3COOH	−484.2	−389.45	159.83
Ácido fórmico(l)	HCOOH	−409.2	−346.0	128.95
Benceno(l)	C_6H_6	49.04	124.5	172.8
Etano(*g*)	C_2H_6	−84.7	−32.89	229.49
Etano(l)	C_2H_5OH	−276.98	−174.18	161.04
Etileno(*g*)	C_2H_4	52.3	68.1	219.45
Glucosa(*s*)	$C_6H_{12}O_6$	−1274.5	−910.56	212.1
Metano(*g*)	CH_4	−74.85	−50.8	186.19
Metanol(l)	CH_3OH	−238.7	−166.3	126.78
Sacarosa(*s*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	−2221.7	−1544.3	360.24

Índice analítico

D

E

N

O